

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia instituut
Analüütilise keemia õppetool

Robert Järviste
**ÜLINÕRKADE ALUSTE ALUSELISUS
1,2-DIKLOROETAANIS**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: prof. Ivo Leito

PhD. Karl Kaupmees

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2015

Sisukord

Sissejuhatus.....	3
1. Valdkonna ülevaade	4
1.1. Happe-aluse tasakaalud lahustes	4
1.2. Keskkonnad happe-aluse tasakaalu uurimiseks.....	7
1.3. Uuritavate aluste aineklasside iseloomustused.....	9
1.4. Happelis-aluseliste omaduste määramise meetodid	11
2. Eksperimentaalne osa	13
2.1. Mõõtmisteks kasutatud töövahendid	13
2.2. Kasutatud kemikaalid	15
2.3. Happe-aluse tasakaalude uurimine	18
3. Tulemused ja arutelu	24
3.1. Mõõtetulemused ja nende kvaliteet	24
3.2. Erinevate aineperekondade aluselisused	27
Kokkuvõte.....	35
Summary	37
Kasutatud kirjandus	39
Lisad.....	41

Sissejuhatus

Happe-aluse tasakaalud on ühed kõige olulisematest keemias esinevatest tasakaaludest, sest prootoni ülekandel on oluline roll paljudes protsessides biokeemiast tööstuskeemiani. Käesoleva töö eesmärk on laiendada aluselisuse skaalat 1,2-dikloroetaani (DCE) keskkonnas ülinõrkade neutraalsete aluste aluselisuse, seega ülitugevate katioonsete hapete happelisuse suunal. Uuritavad alused on elektronegatiivsete asendatajatega aniliinid, arüülasendatud amiinid ja erinevad karbonüülühendid (aromaatsed karboksüülhapped, nende estrid jne). Mainitud aniliinide seas on DCE keskkonnas juba varasemalt määratud aluselisusega aineid, mis võetakse käesolevas töös skaala arendamise lähtepunktideks. Ülinõrgad neutraalsed alused pakuvad suurt praktilist huvi, kuna nende aluste protoneeritud vormid (konjugeeritud happed) on arvukates keemilistes reaktsioonides vahelülideks ning nende hapete happelisuse teadmine aitab kaasa selliste vaheproduktide tekkimise ning reaktsioonide kulgemise kvantitatiivsele kirjeldamisele. Seni pole vedelfaasis selliste ainete aluselisusi õnnestunud usaldusväärselt mõõta, sest nii vees kui ka enamikus mittevesikeskkondades ei ole nii nõrkasid aluseid võimalik detekteeritavas koguses protoneerida ja tasakaalulises protsessis jälgida. Käesolevas töös on edu saavutamise aluseks kõrge täpsusega suhteline mõõtemetod, sobivate omadustega lahusti valik ja ülitugev superhappeline titrant.

1. Valdkonna ülevaade

1.1. Happe-aluse tasakaalud lahustes

Praegusel ajal levinuim võimalus hapete ja aluste defineerimiseks on Brønsted-Lowry teooria. Brønsted-Lowry teooria defineerib hapeteks ained, millel on kalduvus prootonite loovutamisele, ning alusteks ained, millel on kalduvus prootoneid endaga liita. Seega on happed (AH) ja alused (B) vastavalt prootoni doonorid ja aktseptorid [1]. Prootoni ülekandega happelt alusele tekivad vastavalt hapest konjugeeritud alus (A^-) ja alusest konjugeeritud hape (BH^+). Kui vaatluse all on tasakaal, mis esineb mingis lahuses, ei ole võimalik vaba prootoni eksisteerimine, tänu viimase väga kõrgele energiale [2]. Seega, happe-aluse reaktsioonis toimub alati prootoni ülekanne ühelt osakeselt teisele, millest üks võib olla ka lahusti. Sellise lähenduse põhjal saab püstitada reaktsiooni tasakaalu ning kvantitatiivselt on võimalik tasakaalukonstanti K kirjeldada võrrandiga:



$$K = \frac{a(A^-) \cdot a(BH^+)}{a(AH) \cdot a(B)} \quad (2)$$

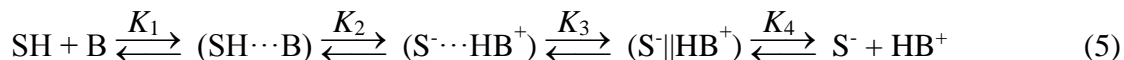
Konstant K sõltub temperatuurist, lahustist ja reaktsioonist osavõtivatest ainetest. Kui lahuses on happeks lahusti (SH) ise, võtab tasakaal kuju [3]:



$$K = \frac{a(S^-) \cdot a(BH^+)}{a(SH) \cdot a(B)} \quad (4)$$

Tasakaalus happe ja lahusti molekulide vahel saab lahusti olla ka aluse rollis, kuid edaspidi käsitletakse käesoleva töö spetsiifikast tulenevalt happeid just neutraalsete aluste konjugeeritud katioonsete hapetena.

Tegelikult kulgeb eelmainitud prootoni ülekande protsess neljas etapis:



Esimene etapp ja tasakaalukonstant K_1 kirjeldavad neutraalse aluse ja solvendimolekuli vahele vesiniksideme moodustumist, mille tulemusel tekib kompleks. Teises etapis kandub happelt kompleksisiseselt prooton alusele, mille tagajärjel moodustub S^- ja HB^+ vahel vesiniksidemega seotud kompleks (või lihtsalt kontaktioonpaar, kui tekkivast steerikast tulenevalt ei ole vesiniksideme moodustumine võimalik). Seda etappi nimetatakse ionisatsiooniks ja seda protsessi kirjeldab tasakaalukonstant K_2 . Seda tasakaalu mõjutab lahusti ioniseeriv võime, mis sõltub lahusti solvateerivatest omadustest ning dielektrilisest konstandist. Kolmas etapp kirjeldab kontaktioonpaarist solvent-eraldatud ionipaari (ioonid on eraldatud mõne solvendi osakese paksuse kihiga) üleminekut. Väikesemahuliste ionide korral esineb enamasti solvent-eraldatud ionpaar, samas mahukate ja ulatusliku laengu delokalisatsiooniga ionide korral domineerib kontaktioonpaar [4]. Solvent-eraldatud ionpaari teket soodustab lahusti kõrge solvateeriv võime ja ka dielektriline konstant. Viimane tasakaalukonstant K_4 kirjeldab dissotsiatsiooni, milles ionipaarist tekivad vabad ionid. Dissotsieerumise määrab suuresti keskkonna dielektrilise konstanti väärtus, mis peab olema piisavalt kõrge. Kogu reaktsiooni tasakaalude jada saab kokkuvõtvalt iseloomustada neutraalse aluse konjugeeritud happe dissotsiatsioonikonstandiga K_a , mis võrdub kõigi nelja tasakaalukonstandi korrutisega ja mida loetakse üldiseks happe tugevuse mõõduks [5]. K_a sõltub lisaks happele väga tugevalt lahustist. Sama happe tugevus eri lahustites võib erineda paljude suurusjärkude võrra. K_a vastab järgmisele võrrandile:



$$K_a = \frac{a(\text{S}^-) \cdot a(\text{HB}^+)}{a(\text{B})} \quad (7)$$

Kuna käesolevas töös ja eelpool toodud võrrandites käsitletakse aluseid ja nende tasakaaluvõrrandeid, siis kasutatakse aluse tugevuse iseloomustamiseks just aluse konjugeeritud (katioonse) happe dissotsiatsioonikonstanti K_a ja tavapäraselt nimetatakse seda aluse K_a (või $\text{p}K_a$) väärtuseks, täpsustamata, et tegelikult on see konjugeeritud happe K_a . Ülal oleva reaktsiooni (6)

puhul oleks see pöördreaktsioonile omane tasakaalukonstant. Sellest saab järeldada, et mida tugevam on katioonne happe, seda nõrgem on tema konjugeeritud neutraalne alus.

Kui uuritakse lahjasid lahuseid, saab lahusti SH aktiivsust $a(\text{SH})$ pidada konstantseks ning arvestada K_a väärtuse sisse. Kuna K_a väärtused varieeruvad paljude suurusjärgude ulatuses, on mugavuse mõttes happe tugevuse väljendamiseks võetud kasutusele suurus $\text{p}K_a$, mis on K_a negatiivne logaritm:

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a = -\log_{10} \frac{a(\text{B})}{a(\text{S}^-) \cdot a(\text{BH}^+)} \quad (8)$$

Kui uuritakse happelisust või aluselisust mittevesikeskkondades, tuleb arvestada, et mittepolaarsete lahustite korral on prootoni aktiivsuse usaldusväärne mõõtmine raskendatud. Seega on otstarbekam uurida kahe happe omavahelist tasakaalu, millest $\Delta\text{p}K_a$ on kahe happe $\text{p}K_a$ väärtuste vahe. Sellist väärtust nimetatakse kahe happe (B_1H^+ ja B_2H^+) vaheliseks suhteliseks happelisuseks:



$$\Delta\text{p}K_a = \text{p}K_a(\text{B}_2) - \text{p}K_a(\text{B}_1) = \log \frac{[\text{B}_2] \cdot [\text{B}_1\text{H}^+]}{[\text{B}_1] \cdot [\text{B}_2\text{H}^+]} \quad (10)$$

Siinkohal on sisse toodud ka eeldus, et lahjade lahuste korral on nii neutraalsete aluste kui nende konjugeeritud katioonsete hapete aktiivsuskoeffitsientide suhted võrdsed, seega saab aktiivsuste suhted asendada tasakaaluliste kontsentratsioonide suhtega.

Kui happe-aluse tasakaalu uuritakse keskkonnas, kus dissotsiatsiooni vabadeks ionideks märkimisväärses ulatuses ei toimu, nagu näiteks käesolevas töös kasutatud 1,2-dikloroetaan, tuleb hapete- ja aluste vahelised tasakaalud püstitada ioopaaridest lähtuvalt, mis on tekkinud uuritavate aluste konjugeeritud hapete ja katioonse vormi saavutamiseks kasutatava happelise titrandi anioonide A_{titr}^- vahel [6]:



Siit saab suhtelise happelisuse võrrandi väljendada kujul:

$$\Delta pK_{ip} = \log \frac{[B_2] \cdot [B_1 H^+ A_{titr}^-]}{[B_1] \cdot [B_2 H^+ A_{titr}^-]} \quad (12)$$

Peale ionpaardumise võivad ioone kehvasti solvateerivad lahustid anda võimaluse ka teiste assotsiatsiooniproductide tekkeks. Nimelt on ionidel võimalik moodustada vesiniksidet neutraalsete osakestega. Juhul, kuiioon annab vesiniksideme oma konjugeeritud neutraalse molekuliga, on tegemist homokojugatsiooniga ning kuiioon moodustab assotsiaadi mõne teise neutraalse molekuliga, on tegemist heterokojugatsiooniga. Selliste assotsiatsioonide teke raskendab oluliselt kahe happe vahelise happelisuse mõõtmist, mistõttu tuleks kasutada võimalikult lahjasid lahuseid, kus selliste assotsiaatide moodustumine on tagasi tõrjutud [7].

1.2. Keskkonnad happe-aluse tasakaalu uurimiseks

Happe-aluse tasakaale on eksperimentaalselt võimalik uurida nii gaasifaasis kui ka kondenseerunud faasis. Gaasifaas on inertne ning puuduvad igasugused vastasmõjud keskkonna ning uuritavate ainete vahel. Seepärast sõltuvad ainete gaasifaasis määratud happelised ja aluselised omadused otseselt ainete molekulaarsetest struktuuridest. Samas, kondenseerunud faasi korral on keskkonnaks mõni lahusti, mille molekulid on mitmesugustes vastasmõjudes uuritava aine molekulidega ja/või ionidega ning tänu sellele võib lahusti olulisel määral mõjutada uuritava aine happelisi ja aluselisi omadusi. Seetõttu ei ole kondenseerunud keskkonnas võimalik määrata uuritava aine happelisi või aluselisi omadusi eraldiseisvalt, vaid nüüd on need omadused uuritava aine ja lahusti ühisteks omadusteks.

Olematu polaarsuse ($\epsilon_r=1$) ja puuduvate solvateerivate võimete tõttu on gaasifaas kõige inertsem ning kõige diferentseerivam võimalik keskkond. Gaasifaasis jäävad ära ka probleemid ainete lahustuvustega. Seega on gaasifaasis teoreetiliselt võimalik vedelfaasist paremini eristada erinevate aluste või hapete omadusi. Siiski, on vedelfaasil gaasifaasi ees mitu eelist. Esiteks nõuab gaasifaasis mõõtmine uuritavate ainete aurufaasis olekut, kuid paljude ainete lenduvus on madal ning nende ainete saamine aurufaasi on praktikas keeruline. Teiseks ei ole ainete „tõelistel“ happe-aluse omadustel alati nii suurt praktilist väärtust kui vedelfaasilistel, sest praktikas on ained enamasti kasutusel just mõnes lahustis lahustunud kujul, kus mängivad rolli

just kindlale lahustile omased happe–aluse omadused. Siiski on gaasifaasis ja lahuses mõõdetud happelisused-aluselisused võrreldavad ja võrdlemist väärt ning kahe faasi andmeid saab paralleelselt võrreldes kasutada lahusti efektide (solvendiefektide) kindlaksmääramiseks.

1.2.1. Lahusti roll happe-aluse tasakaaludes

Käesolevas töös uuriti ülinõrkade aluste aluselisust vedelfaasis. Ülinõrkade aluste uurimiseks oli vajalik üpris spetsiifiliste omaduste ja parameetritega lahusti.

Et mõista happe-aluse tasakaaludes lahusti rolli, peab vaatlema mitut lahusti omadust, millest olulisemateks võib pidada dielektrilist läbitavust ning võimet solvateerida katioone ja anioone. Nende omaduste järgi saab ka lahusteid liigitada. Dielektrilise läbitavuse järgi saab lahusteid jaotada polaarseteks (kui dielektriline läbitavus on kõrge) ja mittepolaarseteks (kui dielektriline läbitavus on madal). Mida madalam dielektriline läbitavus, seda soodustatum on ioonpaardumine ja seda vähem on tõenäoline, et ioonsed ühendid on lahuses vabad solvateerunud ioonide kujul [5].

Lahusti HS happelisi ja aluselisi omadusi kirjeldab lahusti autoprotolüüs [3].



$$K_{\text{auto}} = a(\text{S}^-) \cdot a(\text{H}_2\text{S}^+) \quad (14)$$

Mida väiksem on lahusti autoprotolüüsi konstandi väärtus, seda suuremas ulatuses saab selles lahustis eristada hapete ja aluste tugevusi. Lahusteid liigitatakse ka pK_{auto} väärtuste alusel. Protoonsed on lahustid, mis märgatavas ulatuses dissotsieeruvad ja mille $pK_{\text{auto}} < 20$, ning aprotoonsed on lahustid, mis oluliselt ei dissotsieeru ja mille $pK_{\text{auto}} > 20$ [5]. Amfiprotoonseteks nimetatakse lahusteid, millel on nii happelised kui ka aluselised omadused. Aprotoonsed lahustid ei ole võimelised prootonit loovutama, seega on nende lahustite enda happelised omadused suhteliselt nõrgad. Samas võivad sellised lahustid olla aga arvestatavad prootoni akseptorid, seega tugevad alused. Näiteks on püridiin ja trietüülamiin tüüpilised aprotoonsed lahustid, aga isegi tugevamad alused kui vesi. Siiski on paljudel aprotoonsetel lahustitel ka aluselised omadused nõrgad. See omakorda aitab kaasa ainete happelisuse ja aluselisuse uurimisele laiemas ulatuses kui protoonsete lahustite puhul ning tingib selle, et just aprotoonsete lahustite hulgas on

parimad diferentseerivad lahustid. Lahusti happelis-aluseliste omaduste tugevuse järgi saab lahusteid jaotada ka nivelleerivateks ja diferentseerivateks solventideks. Nivelleerivatel solventidel on tugevad happelised või aluselised omadused, millest põhjustatuna ainete pK_a väärtuste ulatus lahustis on kokku surutud. Diferentseerivatel on nõrgad happelised või aluselised omadused, mis toovad kaasa pK_a väärtuste skaala laienemise.

Käesolevas töös uuritavate neutraalsete ülinõrkade aluste puhul peaks lahusti olema võimalikult diferentseeriv, et selles mõõdetud pK_a skaala oleks võimalikult ulatuslik. Samuti peaks solvent olema võimalikult nõrkade aluseliste omadustega, et see ei protoneeruks enne uuritavaid aluseid.

1.2.2. 1,2-dikloroetaan kui sobiv solvent nõrkade aluste uurimiseks

1,2-dikloroetaan (DCE, edaspidi ka lihtsalt dikloroetaan) on madala dielektrilise läbitavusega ($\epsilon_r = 10,36$) [5], mis tähendab seda, et selle keskkonnas esinevad ioonsed ained peaaegu täielikult ionpaaridena. Seega on DCE-s võimalik määrata vaid ionpaarset happelis-aluselist tugevust. Kuid kuna dikloroetaan on aprotoonne ja autoprotolüüsi peaaegu et ei toimugi, puuduvad ka prootonit liitvad funktsionaalrühmad, mis annab DCE-le väga madalad aluselised omadused ($B = 49$ [8]). Võrrelda võib DCE aluselise parameetrit atsetonitriili omaga ($B = 103$ [8], millest võib järeldada, et DCE on sobivamaks lahustiks just ülinõrkade aluste ja ülitugevate hapete mõõtmisel. Samuti annab DCE-le eelise ka suhteliselt hea happeid ja aluseid lahustav võime, mis on tähtis eeldus aluselise või happelise tugevuste skaalade loomiseks.

1.3. Uuritavate aluste aineklasside iseloomustused

1.3.1. Amiinid

Amiinid on ammoniaagi orgaanilised derivaadid [9]. Amiinid jaotatakse alküülamiinideks, kus lämmastik on seotud sp^3 -hübriidse süsinikuga, ning arüülamiinideks, kus lämmastik on seotud sp^2 -hübriidse süsinikuga, seega on arüülamiinides lämmastiku juures asendajateks mitmesugused aromaatsed rühmad. Aniliinid on arüülamiinid, st benseeni on aminoasendatud derivaadid. Põhimõtteliselt saab kõiki fenüülrühmaga arüülamiine käsitleda kui aniliine, näiteks trifenüülamiini võib kujutada kui *N,N*-difenüülaniliini. Käesolevas töös nii ka tehakse

ainegruppide jaotamise lihtsustamise mõttes, kusjuures eristatakse *N*-asendamata aniliine ja *N*-asendatud aniliine. Alküülamiinid on keskmise tugevusega alused ning aniliinid on palju nõrgemad alused kui alküülamiinid (aniliini ja metüülamiini pK_a vahe on vesikeskkonnas 6 ühikut, ehk aniliin on miljon korda nõrgem alus). Sõltuvalt fenüülrühma või lämmastiku küljes olevatest asendajatest, varieerub aniliini happelisus laiaades piirides. Elektrondonoorsed rühmad mõnevõrra tõstavad aluselisust, samas kui elektronaktseptoorsed rühmad oluliselt vähendavad aluselisust. Aluselisuse juures mängib olulist rolli ka asendusrühmade asetus benseeni tuumas. Aktseptoorsed rühmad para- ja ortoasendis suurendavad elektronide delokalisatsiooni neutraalses aluses, protoneeritud alusega võrreldes, ning seeläbi alaneb oluliselt aluse aluselisus.

Käesolevas töös uuritud alustest on aniliinid kõige tuntumad ja uuritumad. Nende aluselisust on uuritud nii gaasifaasis ja arvutuslikult [10] kui ka kondenseeritud faasis, enamasti vees ja atsetonitriilis [7,11,12,13]. Vesikeskkonnas on vahetult võimalik määrata vaid keskmise ja kõrgema alusega aniliinide pK_a väärtusi, kuid kaudsetel meetoditel – näiteks aniliinide protoneerumise soojusenergia mõõtmisega tugevate anorgaaniliste hapete vesilahustes [14], mis on ümber arvutatavad vesikeskkonna pK_a väärtuseks – on võimalik saada ka nõrgemate aniliinide pK_a väärtuste hinnanguid vesilahuses. Siiski ei ole väga nõrgalt aluseliste aniliinide pK_a väärtusi võimalik enamikes lahustites määrata ja suur osa kirjanduses leiduvast infost ei pruugi olla usaldusväärne.

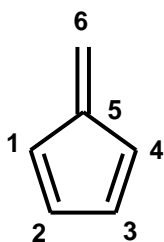
1.3.2. Karbonüülühendid

Karbonüülühendid on ühendid, milles süsinik on seotud hapnikuga kaksiksidemega ning protoneerumine toimub karbonüülsele hapnikule. Saadud katiooni stabiilsus on seda kõrgem, mida rohkem kaalu omavaid resonantspiirstruktuure sellel katioonil on. Neid on rohkesti siis, kui karbonüülse süsinikuga on seotud resonantsdonoorseid rühmi (näiteks amino) ja π -süsteeme (näiteks aromaadne tuum).

Infot karbonüülhendite aluselisuse kohta on kirjandusest leida enim gaasifaasi kohta [10], kuid mõningal määral on neid uuritud ka vedelfaasis, MeCN keskkonnas [13] ja tugevates anorgaanilistes hapetes [15]. Viimases keskkonnas tehtud uuringud välja jättes on põhjust arvata, et vedelfaasis ei ole siiski kaljukindlaid tulemusi saavutatud, sest karbonüülühendite katioonsed vormid ei ole väga stabiilsed ja aluselisused on väga madalad.

1.3.3. Fulveenid

Fulveenid on süsinikskeletiga orgaanilised ühendid, mis sisaldavad viiest süsinikust koosnevat tsükli, kus esimese süsiniku juures on asenduseks alkeenrühm. Asendamata fulveen on benseeni isomeer. Alloleval joonisel (Joonis 1) on näha fulveeni süsinike nummerdust. Fulveenid on süsinik-alused ning alustena üpris eksootilised ja nende aluselisi omadusi pole uuritud. Huvitavad on fulveenid aga oma protoneerumise tõttu, mis toimub suurima tõenäosusega süsiniku 1 külge. Selliselt moodustunud protoneerunud vormis on elektronid ulatuslikult delokaliseerunud üle fulveeni molekuli, mis omakorda põhjustab katioonse vormi intensiivse kiirguse neelamise pikkadel lainepikkustel. Seda delokalisatsiooni saab suurendada, kui 6-ndasse asendisse lisada aromaadne tuum.



Joonis 1. Fulveeni struktuur koos süsinike nummerdusega.

1.4. Happelis-aluseliste omaduste määramise meetodid

Välja on töötatud mitmeid happelis-aluseliste tasakaalude uurimiseks sobilikke meetodeid. Sobivaima meetodi leidmiseks tuleb lähtuda mitmest meetodi omadusest. Meetod peab olema sobilik uuritavate ainete ja keskkonna suhtes, võimaldama laia pK_a vahemiku uurimist ja andma võimalikult täpset ja usaldusväärset infot. Meetod ei tohi lubada ebasoovitud kõrvalreaktsioonide tekkimist ega tekitada keskkonna ebapuhtust. Piirid seab ette ka varustuse kättesaadavus ja hind. Samas on soositav meetodi kasutuslihtsus ja see võiks olla vähe aega nõudev.

pK_a määramise meetodeid saab jagada absoluutseteks ja suhtelisteks. Esimesel juhul on võimalik määrata pK_a väärtus otse dissotsiatsioonikontsandi võrrandist (8). Tuntumateks absoluutseteks meetoditeks on mitmed elektrokeemilised meetodid nagu potentsiomeetria ja konduktomeetria [16]. Nende meetodite puhul mõõdetakse vastavalt nimetusele füüsikaline parameeter ja selle põhjal arvutatakse pK_a väärtus. Suhteliste meetodite puhul saab määrata ühe aine pK_a teise aine

suhtes ning kui on olemas mõne aine absoluutne pK_a väärtus, saab teise aine absoluutse pK_a väärtuse leida esimese aine suhtes. Suhtelisteks meetoditeks on näiteks TMR ja ka UV-Vis spektrofotomeetria [16]. Päris palju kasutatakse ka hübriidmeetodeid, näiteks potentsiomeetria ja spektrofotomeetria kombinatsiooni.

UV-Vis spektrofotomeetria on happe-aluse tasakaalude uurimisel laialt kasutusel ja on kindlasti üks eelistatuid meetodeid, sest see võimaldab töötada ainetega väga madalatel kontsentratsioonidel ja väikeste ainekogustega. Madalatel kontsentratsioonidel on assotsiatsiooniprotsessid maha surutud ning teiste kõrvalreaktsioonide esinemise tõenäosus madalam. Samuti tuleb kasuks ka asjaolu, et uuritavaid aineid kulub suhteliselt vähe. UV-Vis spektrofotomeetria abil on võimalik happe-aluse tasakaale jälgida vahetult reaajas. See tähendab, et lähtuvalt tiitrimise käigus salvestatud hulgale spektritele, mis on salvestatud suhteliselt laias lainepikkuste vahemikus, on võimalik märgata mitmesuguseid mõõtmisi segavaid kõrvalreaktsioone või lagunemisi. Samuti saab jälgida reaktsioonide tasakaalu püstitumise kiirust ja teha kindlaks uuritavate ainete puhtust. Seda kõike elektrokeemilised meetodid ei võimalda.

UV-Vis spektrofotomeetria rakendatavus happe-aluse uuringutes põhineb uuritavate ainete dissotsiatsioonimäärade mõõtmisel lähtuvalt aine neutraalse ja ioonse vormi spektrite erinevusest. Mitmetes solventides, nagu ka käesolevas töös kasutuses olev DCE, millel on madal polaarsus, ei saa absoluutseid meetodeid kasutada, sest keskkonna happelisus, st solvateeritud prootoni kontsentratsioon, pole teada ning tuleb määrata suhtelisi happelisuse väärtusi. UV-Vis spektrofotomeetria puhul on esmatähtis, et uuritavad ained neelaksid sobivatel UV-Vis lainepikkustel kiirgust, ning et aine neutraalse ja anioonse vormi spektrid oleksid erinevad. Samas ei tohi kasutatav solvent sarnastel lainepikkustel kiirgust neelata. DCE korral algab sobivate lainepikkuste vahemik alates lainepikkusest 250 nm.

2. Eksperimentaalne osa

2.1. Mõõtmisteks kasutatud töövahendid

2.1.1. UV-Vis spektromeeter

Mõõtmistel kasutati Perkin-Elmer spektromeetrit Lambda 40, mis on kahekiireline skaneeriv UV-Vis spektrofotomeeter pilulaiusega 2 nm ja skaneerimiskiirusega 240 nm/min. Spektrite registreerimisel oli silumistegur 4 nm. Selle spektromeeter võimaldas töötada lainepikkustel vahemikus 190-1100 nm ning antud töö raames kasutati lainepikkuste vahemikku 230-550, vastavalt kindlas mõõtmises olevatele ainetele. Eraldiseisev küvetikamber oli viidud kuivkappi ja ühendatud ülejäänud spektromeetriga kvartskiust optilise kaabli abil, et tagada spektrite salvestamine suletud argooni keskkonnas. Spektromeetrile anti käsklused läbi arvutiprogrammi Perkin-Elmer UVWinlab 2.80.03. Et saadud spektrid happe-alus tasakaalude arvutusteks ümber töödelda, viidi spektrid üle tabelarvutusprogrammi Microsoft Excel keskkonda, kus ka hilisemad arvutused läbi viidi.

2.1.2. Kuivkapp

Mõõtmised viidi läbi 0,8 m³ ruumalaga Mbraun Unilab-type kuivkapis. Kuivkapi korpus oli valmistatud 3 mm paksusest roostevabast terasest ning kapi 10 mm paksust mineraalklaasist esipaneeli läbisid kaks 0,4 mm paksusega butüülkautšukist kinnast, millede läbi käis kuivkapis töötamine. Kuivkapi ja välise keskkonna vaheliseks transpordiks kasutati küljeseinas olevat kahte lüüsi. Lüüsid olid ühendatud vaakumpumbaga, Suurem lüüs oli mahuga 70 dm³, mida kasutati solvendi impordiks, ning väiksem lüüs oli mahuga 3 dm³, mida kasutati väikeste anumate, instrumentide ja kemikaalide transportimistel. Transportimiseks väliskeskkonnast sisse tuli esmalt lüüs vakumeerida ja uuesti argooniga täita ning seda protsessi vähemalt 3 korda korrata. Juhul, kui kuivkappi oli vaja viia kinniseid anumaid, tuli lüüsi vakumeerida vaid pooleldi, aga see-eest ca 10 korda. Väiksemat lüüsi kasutati ka vaakumkambrina kvartsküvettide ning teiste töös kasutatud anumate ja instrumentide kuivatamiseks. Kuivkapis oli inertne keskkond, täidetud 99,993 % argooniga. Sealne atmosfäär oli pidevas ringluses läbi

puhastussüsteemi, et tagada keskkonna võimalikult kõrge puhtus. Puhastiteks olid aktiveeritud vask hapniku sidumiseks, molekulaarsõelad veeauru adsorbeerimiseks ja aktiivsõe filtrid tolmu ning ülejäänud lenduva orgaanilise aine eemaldamiseks. Töögaasi puhtuse kontrollimiseks oli kuivkapil juhtpaneel, kuhu andsid informatsiooni kuivkapiga ühendatud hapnikusensor Oxygen Probe MB-OX-SE-1 ning niiskussensor Moisture Probe MB-MO-SE-1. Kuivkapi veeaurusisaldus ei tõusnud kordagi mõõtmiste ajal üle 1 ppm. Seevastu kõikus hapnikusisaldus rohkem, kuid jäi enamasti alla 10 ppm. Suletud süsteem oleks pidanud tagama ka hapniku sisalduse alla 1 ppm, kuid tänu töökinnastele, mis olid töö käigus ajapikku kahjustada saanud, imendus kuivkapi suhteliselt madalates kogustes välisõhku. Juhtpaneeli abil sai ka seadistada kuivkapis olevat rõhkude vahemikku. Mõõtmisteks seadistati kuivkapi rõhu ülempiiriks 3,0 mbar ning alampiiriks -3,0 mbar. Kuivkapi siserõhku sai ka manuaalselt reguleerida selleks mõeldud rõhu alandamise ja rõhu tõstmise pedaalide abil, mille abil sai rakendada vaakumpumpa rõhu alandamiseks ning kuivkapiga ühendatud argooniballooni rõhu tõstmiseks. Kui kuivkapis parasjagu töö ei käinud, seati rõhud puhkerežiimi, kus ülempiiriks 6,0 mbar ning alampiiriks -0,3 mbar.

2.1.3. Teised vahendid

Kaalumisteks kasutati Sartorius CP225D kaalu, lahutusvõimega 0,00001 g. Vältimaks staatiliste laengute kogunemist kaalule ning seeläbi kaalu näidu ebastabiilsust, oli kaalukambrisse viidud 4ml viaal väikese koguse uranüülatsetaadiga, mille poolt kiirataav nõrk (inimesele täiesti ohutu) gammakiirgus ioniseerib kuivkapi töögaasi vähesel määral, muudab selle juhtivaks ja seeläbi takistab staatiliste laengute kogunemist.

Spektrite salvestamiseks kasutati 10 mm optilise teepikkusega kvartsist võrdlusküveti ja mõõteküvette. Mõõteküvetid olid suletavad plastikkorgiga, mille keskmes oli süstlaga läbitav tefloniga kaetud silikoonist septum, et küvetis olevat lahust oleks ilma lenduva solvendi kaota võimalik tiitrida. Mõõteküvetis oli ka teflonkattega magnetsegajapul, mille abil sai igal vajalikul hetkel lahust segada.

Mõõtmiste tarbeks tehti mõõdetavate aluste ja titrantide lahused 4 ml boorsilikaadist viaalidesse, millel olid keeratavad plastikust korgid. Lahuste viaalid seisid kuivkapis. Solventi viidi viaalidesse ja küvettidesse 2,5 ml solvendisüstla abil ning aluste lahuseid viidi üle 100 µl

süstalde abil. Kõik need süstlad olid Hamilton Gastight süstlad. Ainete kvantitatiivseteks ülekanneteks kasutati ka Pasteur'i pipette ja spaatleid. Tiitrimiseks kasutati automaatdosaatoritega süstlaid.

2.2. Kasutatud kemikaalid

2.2.1. DCE lahustina

Käesolevas töös kasutati firma ROMIL SPS (*Super Purity Solvent*) kvaliteediga 1,2-dikloroetaani (DCE) puhtusega >99,9% ning veesisaldusega <0,01%. DCE seisis suuremas koguses kuivkapis kolme liitrisel anumal ning väiksemas 100 ml anumal, mida kasutati otseselt mõõtmiste ajal. Lahusti pidi olema puhas kõrvalistest ainetest, mis neelavad UV-Vis kiirgust lainepikkustel, mida kasutati antud töös mõõtmisteks ja arvutusteks. Samuti pidi lahusti olema puhas igasugustest kõrvalistest reaktsioonivõimelistest happelistest ja aluselistest omadustega ainetest. Vesi mängib lisandina väga suurt rolli, sest on oma amfiprotsoonsete omaduste tõttu on ta vägagi reaktsioonivõimeline. Kuna 1,2-dikloroetaan on ise väga madala polaarsusega lahusti, siis seob ta vett halvasti (erinedes selles osas näiteks atsetonitriilist) ning vee aktiivsus 1,2-dikloroetaanis on kõrge ja ka väike veesisaldus on happe-aluse tasakaaludele märgatava mõjuga. Seepärast tuli veesisaldust solvendis mõõtmisteks võimalikult madalal hoida. Selleks oli väiksemas, 100 ml anumal solvent enne mõõtmisi vähemalt 24 tundi ning ka mõõtmiste ajal molekulaarsõeltel (*Wako Molecular Sieves 3A 1/16*). Molekulaarsõelu uuendati perioodiliselt. Lahusti veesisalduse mõõtmised viidi läbi Karl Fischeri kulonomeetriga. Lahusti veesisaldused jäid piiridesse 1-2 ppm, mis vastab varasemates töödes kasutatule [6]. Lahusti ise ei tohi neelata UV-Vis kiirgust lainepikkustel, mida spektroskoopiliste mõõtmiste puhul arvutustes kasutatakse. DCE neelab UV-Vis kiirgust lainepikkustel alla 250 nm, seega saab seda lahustit kasutada UV-Vis spektroskoopia meetodil happe-aluse tasakaalude mõõtmiseks lainepikkustel üle 250 nm. Kuna käesolevas töös uuritavad alused omavad kontrastilisi spektrimuutusi ka lainepikkustel üle 250 nm, siis DCE kui lahusti spektrid ei olnud segavaks faktoriks.

2.2.2. Uuritud alused

Käesoleva töö jaoks pakkusid huvi mitmesugused ained, mille aluselised omadused olid eeldatavalt väga nõrgad. Uuritavateks alusteks olid mitmesugused elektronegatiivsete ja elektronakseptoorsete asendajatega aniliinid, arüülasendatud amiinid, bensamiid ja selle elektronegatiivsete asendustega variandid, mitmed aromaatsed karboksüülhapped ja nende estrid.

Nende seas olid mõned eelnevalt MeCN-s [11] ja ka DCE-s [17] mõõdetud alused (alused B7, B10, B11, B13, B14, B15 B17), mille ümber hakati aluselise skaalat ehitama. Lisaks uuriti koostöös ETH Zürichi Ülikooliga mitut fulveenil baseeruvat ühendit. Edukalt mõõdetud aluste struktuurid on toodud Lisas 1 ning loetelu alustest, mida ei olnud võimalik käesolevas töös mõõta, on toodud Lisas 2.

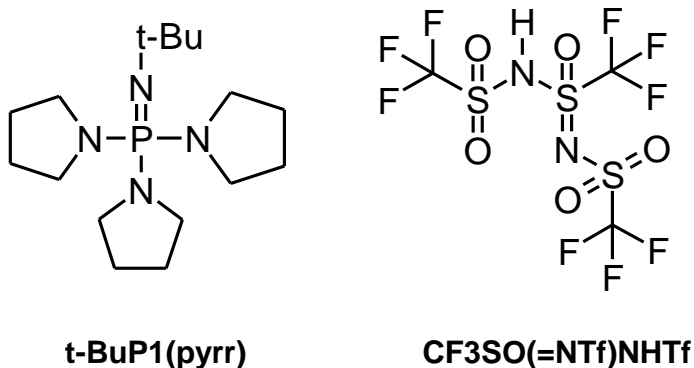
2.2.3. Titrandid

Spektrofotomeetrilise mõõtmise puhul on oluline, et kasutatavad titrandid ei mõjutaks happelise tasakaalude tulemusi. Selleks peavad titrandid olema inertsed, nende laetud vormid, nii happe deprotoneerunud anioon kui ka aluse protoneerunud katioon, peavad olema võimalikult suured ja delokaliseeritud vormiga, et vältida nende reageerimist uuritavate ainetega. Titrandid ei tohi UV-Vis kiirgust neelata arvutustes kasutatavatel lainepikkustel, käesolevas töös lainepikkustel, mis on üle 250 nm. Samuti peavad nii aluseline kui happeline titrant olema võimalikult tugevad, et uuritavaid aineid vastavalt protoneerida või deprotoneerida. Titrant ei tohi ei solventi ega uuritavaid aineid lõhkuda, ega nendega assotsiaate moodustada. Tähtis on, et tiitrimine oleks täielikult pöörduv, see tähendab, et kui neutraalsest vormist katioonsesse vormi tiitrimisega jõutakse, peab olema võimalik ka tagasitiitrimine samasse neutraalsesse vormi. Suurt rolli titrantide valimisel mängib ka nende üldine kättesaadavus ja hind.

Aluselise titrandina kasutati selles töös fosfaseen-alust *t*-BuP₁(pyrr) (Aldrichi, puhtus $\geq 97\%$). See fosfaseen on aluselise titrandina kasutust leidnud paljudes varasemates analoogsetes töödes [6,7,11,17]. See aine sobib hästi titrandiks laias tugevuse vahemikus aluste ning hapete tarvis. *t*-BuP₁(pyrr) ise neelab UV-Vis kiirgust ca 250 nm kandis, seega tuleb sellel põhjusel vältida 250 nm madalamatel lainepikkustel mõõdetud neelduvuste kasutamist arvutustes. Kuna käesolevas töös uuritakse väga nõrkasid aluseid, ei ole aluselise titrandi tugev aluselisus eriti oluline ning

aluselisuse kui titrandi parameetri poolest võiks kasutatud titrandi asendada ka mõne märgatavalt nõrgema alusega. Samas sobib *t*-BuP₁(pyrr) antud töös aluseliseks titrandiks tänu oma mahukale konjugeeritud katioonile, millel on laeng hästi delokaliseerunud. Viimane omadus on ka põhjuseks just selle aluse titrandina kasutamisel.

Sobiva happelise titrandi leidmine osutus käesolevas töös keerulisemaks ja võimalike ainete valik piiratuks. Uuritavate aluste ülimaldal aluselisis nõudis protoneerimiseks väga tugevat hapet ning sellist hapet, mis oleks lisaks ülikõrgele happelisusele ka piisavalt stabiilne ja kasutatava mõõtemetoodika jaoks sobiv, on raske leida. Kättesaadavaks ja sobivaks osutus hape struktuurvalemiga CF₃SO(=NTf)NHTf (happe struktuur on allpool Joonis 2), niinimetatud Yagupolski hape (edaspidi: happeline titrant). Selle happe happelisus on ennustatud DCE keskkonnas *pK*_a väärtusega -18, asudes mõõdetud happelisuse skaala [6] kõige alumises otsas. Seda ainet on kasutatud titrandina ka seni kõige laiema superhappelisuste skaala koostamisel DCE-s [6]. Siiski tekkis happelise titrandiga probleeme ülinõrkade aluste piirkonnas alates B22, kust alates pidi titrandi kontsentratsioon olema võimalikult kõrge, et aluse protoneerumine toimuks. Yagupolski happe kasutamise titrandina tegi keeruliseks ka selle aine mõningane ebastabiilsus. Seda ainet pidi vahetult enne mõõtmisi kaaliumisoolast kontsentreeritud väävelhappe keskkonnas sublimeerima. Sublimeeritud kristallid lahustati DCE-s vahetult peale sublimeerimist või kuivkapi külmikus temperatuuril 2-4 °C seismist.



Joonis 2. Käesolevas töös kasutatud titrandid.

CF₃SO(=NTf)NHTf sublimeerimine soolast viidi läbi õlidifusioonipumba abil. Kuna difusioonipumpa ei saa kasutada otse tavakeskkonnast, tuli eelnevalt rõhk langetada võimalikult

madalale rotatsioon-eelvaakumpumba abil. Süsteemiga oli ühendatud ka rõhusensor. Yagupolski happe kaaliumi sool viidi kuivkapis üle ümara kinnise otsaga klaastorru ning kaaluti. Seejärel lisati soolale pika kaelaga Pasteur'i pipetiga paar tilka kontsentreeritud väävelhapet. Mõlemad operatsioonid sooritati nii, et klaastoru seinad jäid puutumata. Seejärel kinnitati klaastoru kõrgvaakum kraani (Sys kraan) külge, mis omakorda kinnitati difusioonipumbaga ühendatud vaakumliini külge. Enne difusioonipumba sisselülitamist tehti kindlaks lekete puudumine, ehk ega kuskilt kinnituste vahedest ei satu süsteemi kõrvalisi gaase. Selleks eemaldati vaakumpump ajutiselt süsteemist, vaakumpumba kraani kinni keeramisega. Seejuures jälgiti rõhusensorilt rõhu muutust. Kui rõhk tõusis hüppeliselt, oli süsteemis leke. Leked puudusid, kui rõhk oluliselt ei muutunud. Kui lekkeid esines kontrolliti kõik torude liidesed üle ja veenduti nende pidavuses. Difusioonipumba käivitamise hetkel oli süsteemis rõhusensori järgi rõhk $9 \cdot 10^{-3}$ mbar ning sublimeerimist alustati kui rõhk langes väärtuseni $8 \cdot 10^{-4}$ mbar. Sublimeerimiseks kaeti klaastoru keskosast välise kummist külmakambriga, mis sisaldas tahke süsinikdioksiidi graanuleid. Hape sublimeerus klaasi siseseinale külmakambri alla 5-8 mm paksuse sõõrina. Sublimeerimine peatati, klaastoruga ühendatud kraan suleti ning kraaniga suletud klaastoru viidi võimalikult kiiresti uuesti kuivkappi, kus sublimeerunud aine spaatli abil viaali ümber villiti ning lahus tehti.

2.3. Happe-aluse tasakaalude uurimine

2.3.1. Ainete lahuste valmistamine

Nii uuritavate aluste kui ka aluselise titrandi lahused valmistati samas kuivkapis, kus viidi läbi mõõtmised. Happelise titrandi lahus valmistati eelpoolmainitud kuivkapi kõrval asuvas, külmikuga varustatud kuivkapis. Lahustatavad ained kanti kvantitatiivselt üle 4 ml viaalidesse, vedelad ained Pasteur'i pipeti abil ning tahked ained spaatli abil. Kuna ainete kontsentratsioonid ei mänginud arvutustes rolli ja olid vajalikud vaid sobiva intensiivsusega spektrite saamiseks, ei olnud ainete doseerimise kõrge täpsus oluline. Vastavalt aine molekulmassile mõõdeti emalahuste tegemisel lahustatavat ainet ja solventi viaali enamasti sellises vahekorras, et uuritava aine kontsentratsioon jääks vahemikku 0,005-0,05 M. Seega uuritavat ainet kaaluti viaali 0,0001-0,001 g ning solventi lisati umbes 2,5 ml. Kaalutud ainete kogused registreeriti. Happelise titrandi lahuse valmistamisel tuli vältida happe kristallide soojenemist ning lagunemist, seega tuli

hape võimalikult kiiresti viaali üle kanda. Kahjuks oli happe kristallide ebastabiilsuse tõttu ülekandmise saagis madal ning happelise titrandi kadu suur. Happelise titrandi lahuste kontsentratsioonid olid sõltuvalt mõõdetavate aluste aluselisusest erinevad, nõrgemate aluste puhul tuli kasutada kontsentreeritumat happelist titranti. Kontsentreeritumate lahuste saamiseks üritati lisada lahuse viaali võimalikult palju hapet. Kuna aga happelise titrandi sublimeerimise saaduse kogus oli umbes 0,01 g ja ümberviilimise saagis madal, siis oli ka lahuse kontsentratsioon nende faktorite poolt piiratud.

2.3.2. Spektrofotomeetrilised mõõtmised

Spektrofotomeetrilised mõõtmised algasid puhta lahusti spektri salvestamisega, veendumaks lahusti puhtuses. Selleks kanti küveti umbes 2 ml DCE-d, kaaluti saadud kogus ning küvett asetati kuivkapis asuvasse spektrofotomeetri välisesse küvetikambrisse. Spektrofotomeetri sisemises küvetikambrisse asetati võrdlusküvett puhta lahustiga. Seejärel registreeriti spekter. Pärast spektri salvestamist viidi läbi baasijoonete korrektsioon. Seejärel lisati küveti vastavate uuritavate aluste lahuseid 100 µl süstla abil nii, et küvetis oleva aluse kontsentratsioon võimaldaks neeldumisspektri maksimumi intensiivsusega alla 1,2 Neelduvuse ühiku. Täpsem lisatava aluse lahuse hulk sõltus konkreetse uuritava aluse UV-Vis piirkonnas kiirguse neelamise omadustest. Viimane lahuse ülekanne küveti toimus läbi teflonkattega septumi, et vältida DCE lendumist ning sellest tulenevat viga. Kui uus lahus oli küvetis, salvestati spekter ning kui spektri maksimum soovitud UV-Vis piirkonnas oli liiga madala intensiivsusega, lisati vastava aluse lahust. Järgnes neutraalse vormi kontroll. Selleks tiitriti lahust esialgu väikese suhtelise koguse aluselise titrandiga ning salvestati uus spekter. Kui kahe spektri vahel erinevused puudusid, võis olla kindel, et uuritav alus on lahuses täielikult neutraalses vormis. Kui siiski tuli ette spektri muutus, tuli jätkata aluselist tiitrimist kuni neutraalse vormini jõudmiseni. Ka kõik aluselise ja happelise titrandi lisamised, toimusid läbi küveti korgis oleva teflonkattega septumi ning tiitrimiseks kasutatud süstlad olid automaatdoseerivad. Seejärel alustati happelist tiitrimist ning tiitriti kuni katioonsete vormi jõudmiseni. Vahepeal aga salvestati mõned vahepealsed spektrid, kus lahuses oli nii katioonset kui neutraalset vormi, et veenduda uuritava aluse puhtuses. Seda tehti isosbestiliste punktide jälgimise abil. Kui isosbestilised punktid ei olnud teravad, oli uuritav aine ebapuhas. Ainuüksi isosbestiliste punktide alusel ei saa siiski kindlaks teha aine täielikku puhtust, kuna puhtust segavad ained ei pruugi neelata UV-Vis kiirgust uuritava aine isosbestilise

punktiga samadel lainepikkustel või siis võib neeldumine olla konstantne, kuid see pole probleem, sest sellised lisandid ei ole käesoleva töö mõõtmiste seisukohast segavad. Kui esimese uuritava aluse nii neutraalse kui katioonse vormi spektrid olid registreeritud, tuli samasugune protseduur läbi viia ka teise uuritava aluse puhul.

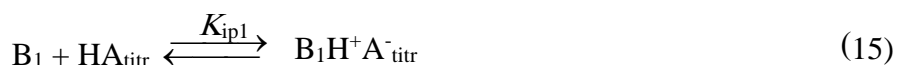
Seejärel valmistati ülalkirjeldatud töövõtteid kasutades selline lahus, milles mõlemad uuritavad ained olid ühteaegu sees. Seda lahust tiitriti happelise ja aluselise titrandiga ja registreeriti rida spektreid lahustest, milles mõlemad uuritavad ained olid osaliselt protoneeritud. Spektreid salvestati suurem kogus (keskmiselt salvestati 20 spektrit) ning just selliseid, kus mõlema aine katioonse ning neutraalse vormi vahetuse muutunud oli. Et iga spektriga oli võimalik sooritada suhtelise aluselise arvutus, siis mida rohkem selliseid spektreid salvestati, seda rohkem üksikuid suhtelise aluselise väärtusi oli võimalik saada ja seda usaldusväärsem oli lõplik keskmistatud tulemus. Selliseid spektreid, kus mõlemad ained olid osaliselt protoneerunud, oli kerge saada selliste uuritavate aluste korral, mille aluselised ei erinenud üle 1 pK_a ühiku. Keeruline oli see aga juhtudel, kus kahe omavahel mõõdetava aluse aluselised erinesid suuresti, 1-2 ühikut (veel suurema erinevuse korral saadud tulemusi ei loetud piisavalt usaldusväärseteks). Suurte aluselise erinevuste korral oli oluline jälgida seda kitsast piirkonda, kus mõlemad alused olid lahuses osaliselt katioonses ja osaliselt neutraalses vormis. Arvutuste jaoks peeti piisavalt usaldusväärseks spektreid, millede neelduvustest arvatud mõlema aluse ionisatsioonimäärad jäid vahemikku 0,1-0,9. Kui tiitrimisega jõuti täielikult katioonsesse vormi, jätkati uuesti neutraalsesse vormi tiitrimisega, et veenduda uuritavate aluste protoneerumise pöördumises. Ideaalis olid ka tagasitiitrimise käigus saadud spektrid kooskõlalised happelise tiitrimise käigus saadud spektritega ning seega arvutustes kasutatavad. Tänu titrantide lisamisega kaasneva uuritud aluste kontsentratsioonide muutusele (lahjenemisele), tuli iga titrandi lisamise ja uue spektri salvestamise vahel kaaluda lisatava titrandi hulk ning seda kogust arvestada arvutustes. Võis ka iga titrandi lisamise korral lugeda automaatdoseeriva süstla samme („klikke“), millede hilisemal kokkuliitmisel ning tiitrimiste lõpus kuvetis oleva lahuse massi muudu jagamisel saadi ühe kliki titrandi mass. Klikkide arvu ning massi teades, saadi võrreldes esimese variandiga aega kokkuhoidvalt arvutada korrigeeritud ainete spektrid. Kui tiitrimised olid lõpule viidud, pesti küvett solvendiga vähemalt kolm korda, kuivatati vaakumkambris ja vajadusel vahetati küveti septum, et alustada uut mõõtmist.

Mõõtmiste algul, mõõtmiste keskel ning lõpus salvestati kuivkapis olev temperatuur, mis jäi läbi kõigil mõõtmispäevadel vahemikku 21,5-26 °C. Mõõtmisi alustades oli sealne temperatuur keskmiselt 22,4 °C ning mõõtmiste lõpuks tõusis temperatuur keskmiselt 1 kraadi võrra

2.3.3. Arvutusmetoodikad

Selleks, et eelnevalt kirjeldatud protseduuri käigus saadud spektritest jõuda aluste pK_{ip} väärtusteni, tuli läbida kaks etappi. Esiteks tuli rakendada arvutusmeetodit, millega arvutati uuritud aluste neelduvustest nendele vastavad ionisatsioonimäärad (näitavad lahustunud aine ioonse kuju osakaalu kogu lahustunud aine molekulide seas), millest omakorda leiti kahe aluse aluselise vahe (ΔpK_{ip}). Arvutustes kasutatud neelduvuste lainepikkused valiti iga konkreetse aine spektritest sõltuvalt, kusjuures eelistatud olid võimalikult pikad lainepikkused ja aine neutraalse ning katioonse vormi spektrid erinesid võimalikult palju. Kasutatud meetodid on sarnaste suhteliste happeliste ja aluselist väärtuste uurimisel spektrofotomeetriliselt palju kasutatust leidnud [6,7,11,17,18]. Teiseks tuli kõigi saadud suhteliste aluseliste alusel läbi viia skaala koostamine ja minimiseerimine.

Vastavalt reaktsioonile (1) ning asjaolule, et kasutatavas keskkonnas esinevad valdavalt ioonpaarid, on uuritavate aluste tasakaalud (15) ja (16) järgmised:



Lahjade lahuste puhul avalduvad ioonpaari tasakaalukonstandid K_{ip1} ja K_{ip2} aluse ja tema konjugeeritud happe tasakaaluliste kontsentratsioonidena ning saab püstitada järgneva seose:

$$K = \frac{K_{ip2}}{K_{ip1}} = \frac{[B_2H^+A_{titr}^-] \cdot [B_1]}{[B_1H^+A_{titr}^-] \cdot [B_2]} \quad (17)$$

Ionisatsioonimäära ja tasakaalukonstantide vahel esineb seos:

$$K = \frac{K_{ip2}}{K_{ip1}} = \frac{\alpha_2 \cdot (1 - \alpha_1)}{\alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)} \quad (18)$$

Viimast võrrandit logaritmides saadakse pK_{ip}

$$\log K = \log K_{ip2} - \log K_{ip1} = pK_{ip1} - pK_{ip2} \quad (19)$$

$$\Delta pK_{ip} = pK_{ip2} - pK_{ip1} \quad (20)$$

Rakendades Lambert-Baeri seadust, on võimalik leida seos aluse ionisatsioonimäära ning lahuse neelduvuse vahel. Seaduse järgi avaldub aluse neelduvus kindlal lainepikkusel λ kujul:

$$A_B^\lambda = l \cdot \varepsilon_B^\lambda [B] \quad (21)$$

,kus $[B]$ on aluse kontsentratsioon lahuses, l on lahuse kihi paksus, ε_B^λ on aluse molaarne neeldumiskoeffitsient lainepikkusel λ . Kuna segu lahuses võib korraga olla mõlemad alused nii protoneerunud kui ka neutraalses vormis avaldub Lambert-Beer seadusest segu lahuse summaarne neelduvus järgnevalt:

$$A^\lambda = l \cdot \varepsilon_{B1H^+A^-_{titr}}^\lambda [B_1H^+A^-_{titr}] + l \cdot \varepsilon_{B1}^\lambda [B_1] + l \cdot \varepsilon_{B2H^+A^-_{titr}}^\lambda [B_2H^+A^-_{titr}] + l \cdot \varepsilon_{B2}^\lambda [B_2] \quad (22)$$

Kasutades aluste analüütilisi kontsentratsioone, eelnevalt leitud seost aluse ionisatsioonimäära ning tasakaaluliste kontsentratsioonide vahel ja kasutades puhaste aluste neutraalse ja katioonse vormi spektrite neelduvusi, saab mõnede teisenduste abil esitada seose kahe lahuses oleva aluse neelduvuse ja nende ionisatsioonimäära vahel:

$$\underbrace{A^\lambda - A_{B1H^+A^-_{titr}}^\lambda C_{rel}(B_1) - A_{B2H^+A^-_{titr}}^\lambda C_{rel}(B_2)}_{y^\lambda} = \underbrace{\alpha_1}_{\alpha_1} \cdot \underbrace{C_{rel}(B_1)}_{x^{\lambda_1}} \cdot \underbrace{(A_{B1}^\lambda - A_{B1H^+A^-_{titr}}^\lambda)}_{x^{\lambda_1}} + \underbrace{\alpha_2}_{\alpha_2} \cdot \underbrace{C_{rel}(B_2)}_{x^{\lambda_2}} \cdot \underbrace{(A_{B2}^\lambda - A_{B2H^+A^-_{titr}}^\lambda)}_{x^{\lambda_2}} \quad (23)$$

,kus $C_{rel}(B)$ on aluse suhteline kontsentratsioon, mis on segu lahuses oleva aluse analüütilise kontsentratsiooni ja puhta aine lahuses oleva analüütilise kontsentratsiooni jagatis, ja A_B^λ ning $A_{BH^+A^-_{titr}}^\lambda$ vastavalt aluse neutraalse vormi neelduvus ja protoneerunud vormi neelduvus. Edasi viiakse läbi regressioonianalüüs ning lahendatakse kahe muutuja võrrand, võrrandi (18) alusel.

Saadud α_1 ja α_2 asendatakse võrrandisse (23), mille kaudu on lihtne leida kahe aluse vaheline ΔpK_{ip} . Olukorras, kus ei ole võimalik tiitrides saada täielikult protoneerunud vormi spektrit, vaid saadakse sellele lähedane spekter, leitakse katioonse vormi spekter hinnanguliselt.

Suhtelist pK_{ip} väärtust oli võimalik osadel juhtudel arvutada ka täiendavat meetodit kasutades, mille tulemus keskmistati võimalusel üldise meetodi tulemustega. Täiendava meetodi korral leitakse ionisatsioonimäärad kasutades kahe aluse segust vaid kahte lainepikkust, kus esimesel lainepikkusel λ_1 muutus tiitrimise käigus vaid esimese aluse neelduvus ning teisel lainepikkusel λ_2 muutus vaid teise aluse neelduvus. Siinkohal oli tähtis ka eelduse $\varepsilon_{HB^+A^-_{tit}}^{\lambda} = \varepsilon_B^{\lambda}$ kehtimine aluse korral, mis kindlal lainepikkusel neelduvust ei muuda. Selliste lainepikkuste neelduvusi kasutades saab avaldada ionisatsioonimäärad:

$$\alpha_1 = \frac{A^{\lambda_1} - A_{B_1+B_2}^{\lambda_1}}{A_{B_1H^++B_2H^+}^{\lambda_1} - A_{B_1+B_2}^{\lambda_1}} \quad (24)$$

$$\alpha_1 = \frac{A^{\lambda_1} - A_{B_1+B_2}^{\lambda_1}}{A_{B_1H^++B_2H^+}^{\lambda_1} - A_{B_1+B_2}^{\lambda_1}} \quad (25)$$

3. Tulemused ja arutelu

3.1. Mõõtetulemused ja nende kvaliteet

Käesoleva töö raames viidi läbi 44 õnnestunud ΔpK_{ip} mõõtmist. Mõõtmiste tulemusena loodi 26-st alusest koosnev aluselisuse skaala DCE keskkonnas nõrkade aluste piirkonnas. Saadud skaala ulatus oli 10,4 pK_{ip} ühikut. Skaala ankuraineiks valiti trifenüülamiin (B11), millele omistati pK_{ip} väärtus 0. Kuna DCE-s ei ole aluseid väga laialdaselt uuritud ja konkreetset ankurainet pole välja kujunenud, võeti selles töös vabadus valida selline ankuraine, mis oleks ise arvestatav referentsalus. Skaala tugevaimaks aluseks mõõdeti B1 ($pK_{ip} = 5,07$) ning nõrgimaks aluseks B25 ($pK_{ip} = -5,30$). Enamiku alustega viidi mõõtmised läbi vähemalt kolme erineva aluse suhtes. Selliselt saadi skaala, mis oli vähemalt kahekordselt kaetud sellest nõrgema ja tugevama aluse vahelise suhtelise aluselisuse mõõtmisega. Skaala moodustati suhteliste aluselisuste mõõtmiste alusel, millede põhjal arvutati kõikidele skaala alustele absoluutsed (st. trifenüülamiini suhtes esitatud) pK_{ip} väärtused. Selleks minimiseeriti kõigi mõõdetud ΔpK_{ip} väärtuste ja otsitavate pK_a väärtuse vahede ruutude summat nii, et varieeriti kõikide ainete pK_{ip} väärtusi peale trifenüülamiini, millele omistati absoluutne pK_{ip} väärtus 0. Kirjeldatud ruutude summa SS arvutati järgmiselt:

$$SS = \sum_{i=1}^{n_m} \left\{ \Delta pK_{ip}^i - \left[pK_{ip}(\text{HB}_2^+) - pK_{ip}(\text{HB}_1^+) \right] \right\}^2 \quad (26)$$

, kus n_m on mõõtmiste koguarv, ΔpK_{ip}^i on kahe aluse vaheline aluselisuse erinevus ning $pK_{ip}(\text{HB}_2^+)$ ning $pK_{ip}(\text{HB}_1^+)$ on vastava ainepaari tugevama ja nõrgema aluse leitavad absoluutsed ioonpaar-aluselisuste väärtused. Skaala suhteliste aluselisuste standardhälbe, mis on ühtlasi ka skaala kooskõlalisuse parameetrik, võrrand avaldub kujul:

$$s = \sqrt{\frac{SS}{n_m - n_c}} \quad (27)$$

Kus n_c on kõikide leitavate pK_{ip} väärtuste koguarv. Kogu skaala kooskõlalisuse parameetrik saadi $s = 0,06$. See parameeter ei näita aga üksikute mõõtmiste usaldusväärsust, vaid kogu skaala

keskmist kooskõlalisust. Erinevate aineklasside korral on mõõtetulemuste usaldusväärsused küllaltki erinevad. Näiteks amino-ühendite puhul oli üksikute mõõtmiste standardmääramatused märksa madalamad kui karbonüülühendite korral, sest karbonüülühendite neeldumismaksimumid asuvad tihti peale suhteliselt madalatel lainepikkustel, kusjuures ka neutraalse ja katioonse vormi neeldumise erinevus ei ole tavaliselt nii ulatuslik kui amino-ühendite puhul. Sellest saab ka järeldada, et karbonüülühenditele omistatud absoluutsed pK_{ip} väärtused ei ole võrdväärselt usaldusväärsed aniliinide või teiste aminoühendite väärtustega. Siiski, kogu skaala kooskõlalisuse parameetri väärtust 0,06 võib lugeda igati heaks sedavõrd madala polaarsusega keskkonna jaoks, nagu seda on DCE. Seda väärtust võib lugeda ka mõõdetud pK_{ip} väärtuste skaalasiseseks keskmistatud standardmääramatuse hinnanguks. Samuti võib karbonüülühenditega tehtud mõõtmisi lugeda piisavalt usaldusväärseteks ning neid võib kasutada skaala koostamiseks.

Enamiku ainete spektrites olid teravad isosbestilised punktid (lainepikkus, kus aine neutraal ja protoneeritud vorm neelavad kiirgust sama intensiivselt), kuid leidis erandeid. Bensamiididel puudusid teravad isosbestilised punktid, kuid kuna bensamiidide isosbestilised punktid asuvad sedavõrd lühikesel lainepikkustel, kus käesoleva töö tingimustel võib oletada, et on segavaid faktoreid (näiteks titrantide neeldumised) ning kõikide bensamiidide protoneerumine oli täielikult pöörduva iseloomuga, siis võib järeldada, et uuritud ained olid siiski puhtad ja nendega tehtud mõõtmised kasutuskõlblikud. Kõigi uuritud ainete korral oli protoneerumine pöörduv.

Tabel 1. Ülinõrkade aluste aluselisuse skaala 1,2-dikloroetaani keskkonnas.^a

	Alus	pK_{ip} (DCE)	
B1	1,3-di(tertbutüül)-6-fenüülfulveen	5,07	
B2	tris(2,6-diklorofenüül)fosfaan	3,97	1.13
B3	1,3-di(tertbutüül)-6-(4-klorofenüül)fulveen	3,57	0.44
B4	tsükloheksanoon 2,4-dinitrofenüülhüdrasoon	2,48	1.13
B5	bensamiid	2,05	1.57
B6	1,3-di(tertbutüül)-6-(4-tsüanofenüül)fulveen	1,99	0.49
B7	4-nitro-aniliin	2,05	0.76
B8	1,3-di(tertbutüül)-6-(4-nitrofenüül)fulveen	1,67	0.11
B9	4-klorobensamiid	1,53	0.48
B10	2-nitroaniliin	0,99	1.12
B11	trifenüülamiin	0,00	1.66
B12	bensaniliid	-0,21	1.06
B13	2-kloro-4-nitroaniliin	-0,46	1.48
B14	5-kloro-2-nitroaniliin	-0,79	0.82
B15	2,3,5,6-tetrakloroaniliin	-1,23	0.33
B16	N-fenüül-2-nitroaniliin	-1,54	0.44
B17	2,3,4,5,6-pentakloroaniliin	-1,68	0.30
B18	N-(3-Br-fenüül)difenüülamiin	-1,77	0.16
B19	dimetüülftalaat	-1,78	0.21
B20	N,N-dimetüül-2,4,6-trinitroaniliin	-3,36	0.22
B21	N-fenüül-5-kloro-2-nitroaniliin	-3,35	1.60
B22	2,4-dinitroaniliin	-3,80	1.56
B23	4-metoksübensoehape	-4,29	0.01
B24	butüülparabeen	-4,60	0.41
B25	metüülparabeen	-5,30	0.56

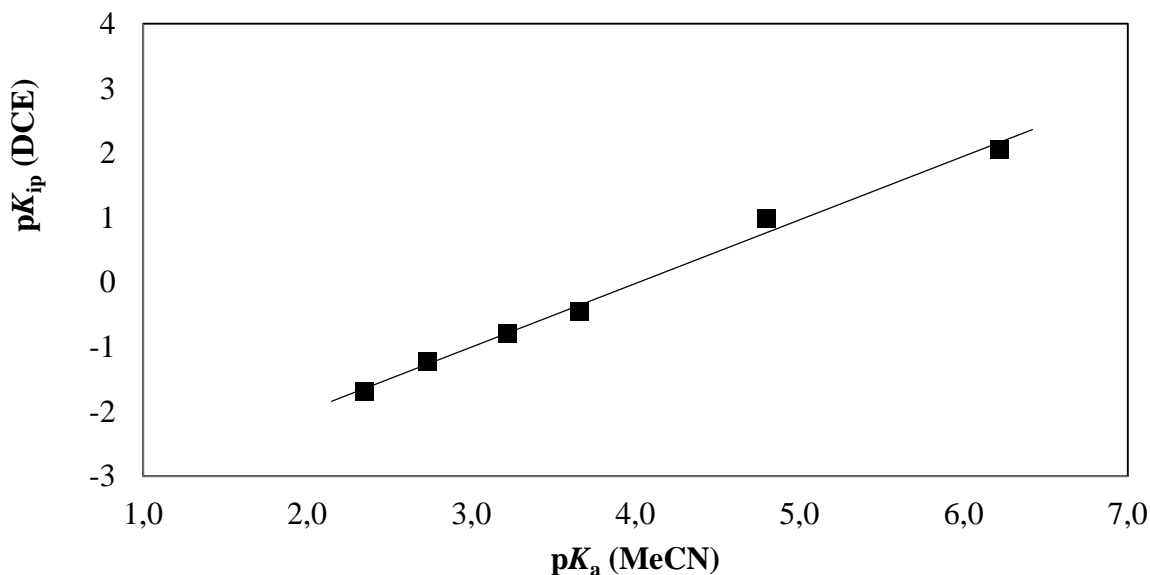
^a Noolte peal on toodud vahetult saadud ΔpK_{ip} mõõtmiste tulemused.

3.2. Erinevate aineperecondade aluselisused

3.2.1. Aniliinid

Käesolevas töös uuriti 12 aniliini, mille seas oli 7 *N*-asendamata aniliini ja 5 *N*-asendatud aniliini. Neid kahte aniliinide gruppi on allpool vaadeldud eraldi, sest *N*-asendused toovad kaasa olulisi efekte aluselisusele.

N-asendamata aniliinid on mastaapsemalt uuritud ning nendest tugevaim alus B10 oli eelnevalt DCE keskkonnas mõõdetud ($\Delta pK_{ip} = 1,10$ NPh_3 suhtes) [17] ning MeCN keskkonnas on mõõdetud kuus aluselisemat aniliini B7, B10, B13, B14, B15 ja B17 (pK_a väärtused vastavalt 6,22; 4,80; 3,66; 3,22; 2,73 ja 2,35) [11]. Nende aniliinide spektraalsed omadused UV-Vis alas on hästi teada ja on mõõtmisteks väga sobivad. Seega on nende ainete omavaheliste mõõtmiste tulemused väga usaldusväärsed ja aniliinid on väga hästi kasutatavad teiste ainete mõõtmistel referentsainetena. Saadud pK_{ip} väärtused on väga heas korrelatsioonis atsetonitriilis mõõdetud pK_a väärtustega (Joonis 3).



Joonis 3. *N*-asendamata aniliinide DCE pK_{ip} väärtuste korrelatsioon MeCN pK_a väärtustega.

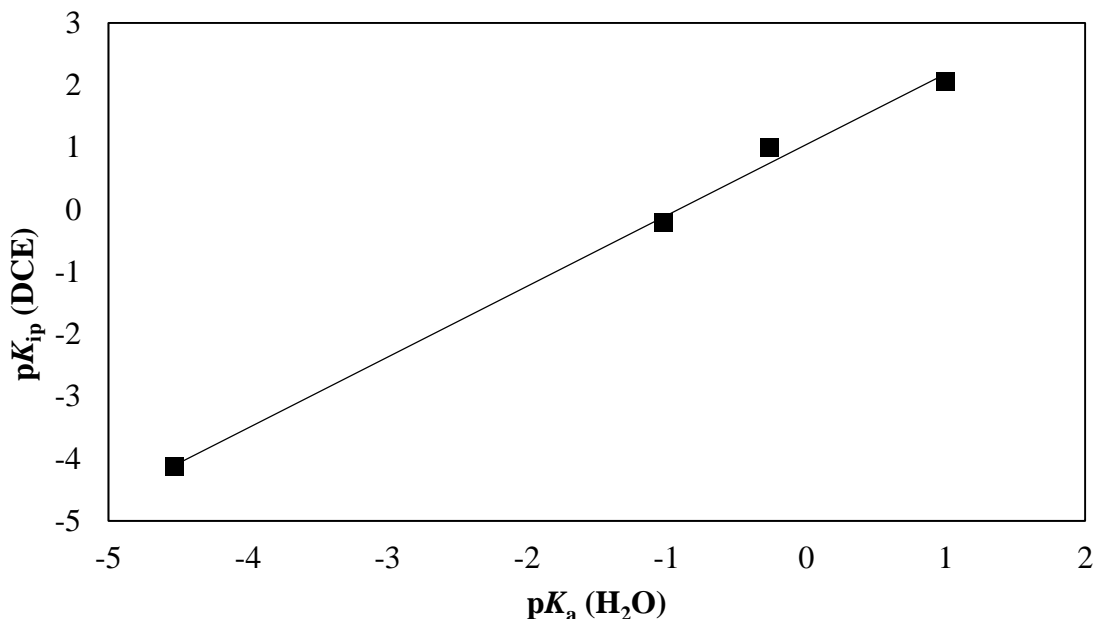
Käesolevas töös eksperimentaalselt saadud DCE keskkonna pK_{ip} väärtuste ja meie töögrupi varasemates töödes MeCN keskkonnas saadud pK_a väärtuste vaheline korrelatsioon on kirjeldatav sirge võrrandiga:

$$pK_{ip}(DCE) = 0,98 \cdot pK_a(MeCN) - 4,0 \quad (28)$$

, mille korral $s(tõus)=0,04$; $s(vabaliige)=0,2$; $n=6$; $R^2 = 0,992$; $S=0,14$

Saadud korrelatsiooni järgi võib öelda, et neis kahes keskkonnas on aniliinide aluselisuste sõltuvus asendajatest väga sarnane. See on tingitud täpselt samast aluselisuse tsentrist kogu grupis. Saadud korrelatsiooni järgi on keskkondade diferentseeriv võime lähedane. Samas ei ole MeCN keskkonnas mõõdetud ainet B22, mis pakub suurt huvi oma nõrgema aluselisuse pärast, ning tõenäoliselt ei ole seda alust üldse võimalik MeCN keskkonnas mõõta. Ülaltoodud korrelatsiooni (28) järgi saab B22 MeCN keskkonna pK_a väärtuseks hinnangu 0,16.

Aine B22 pK_a väärtus koos aluste B7, B10 ja aluse 4-Cl-2-nitroaniliini pK_a väärtustega on avaldatud Arnett'i grupi poolt [14]. pK_a väärtused on saadud aniliinide protoneerumise entalpiatest korrelatsiooni teel ümberarvutamise teel ning need mõõtmised on tehtud sobivate tugevate anorgaaniliste hapete, fluoroväävelhappe ja väävelhappe vesilahustes. Seega saab neid pK_a väärtusi lugeda vesilahuse pK_a väärtuste hinnanguteks. Kuna 4-Cl-2-nitroaniliini aluselisust käesoleva töö raames ei mõõdetud, aga see on leitud MeCN keskkonnas, arvutati selle aluse pK_{ip} väärtus ülaloleva DCE ja MeCN keskkondade vahelise korrelatsioonivõrrandi alusel. Saadud arvutuslikku pK_{ip} väärtust kasutati käesoleva töö DCE-s tehtud mõõtmiste ja kirjandusest leitud vesilahuse jaoks hinnatud pK_a väärtuste [14] korreleerimiseks (Joonis 4).



Joonis 4. Aniliinide DCE pK_{ip} väärtuste korrelatsioon Arnett'i grupi hinnatud vesilahuse pK_a väärtustega.

Korrelatsiooni käesoleva töö andmete ja Arnett'i grupi andmete [14] vahel kirjeldab sirge võrrand:

$$pK_{ip}(DCE) = 1,07 pK_a(H_2O) + 1,0 \quad (29)$$

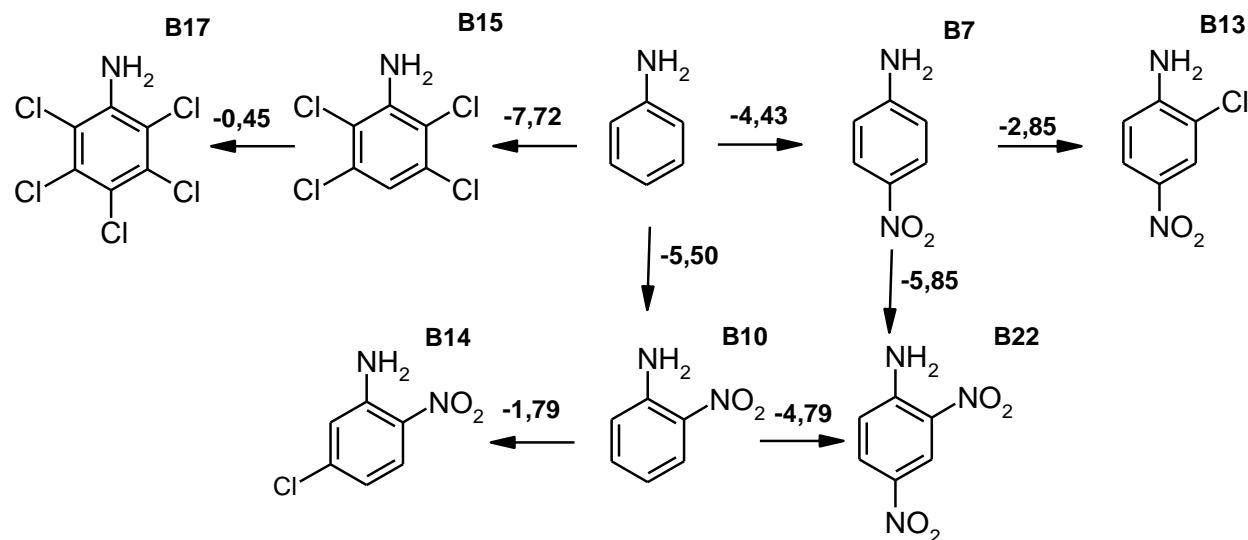
, mille korral $s(tõus) = 0,05$; $s(vabaliige) = 0,1$; $n = 4$; $R^2 = 0,9957$; $S = 0,20$.

Saadud korrelatsiooni järgi on DCE keskkonnas leitud pK_{ip} ja kirjandusest leitud pK_a väärtused väga heas korrelatsioonis, mis teatud määral toetab ka kirjanduse andmete usaldusväärsust. DCE on aniliinide aluselisuste osas vähesel määral diferentseerivam kui vesi.

N-asendamata aniliini aluselisuse muutused elektronegatiivsete ja elektronaktseptoorsete asendajate lisamisel on kujutatud joonisel (Joonis 5). Siinkohal on asendusteta aniliini DCE absoluutne pK_{ip} väärtus arvutatud ülalolevast MeCN ja DCE vahelisest korrelatsioonist ja selle väärtuseks saadi 6,49 (määramatusega hinnanguliselt ± 0.50 ühikut). Kui asendamata aniliinile lisada 4-asendisse nitrorühm, väheneb aluselisus 4,43 ühikut, kui aga lisada nitrorühm hoopis 2-asendisse, väheneb aluselisus 5,50 ühikut, seega on nitrorühma mõju aniliini aluselisusele 2-asendis ca 1 pK_{ip} ühiku võrra tugevam kui 4-asendis. Kui aga lisada 2 asendisse nitrorühm mitte

asendamata aniliinile, vaid 4-nitroaniliinile, väheneb aluselisus veel rohkem: 5,85 ühiku võrra. Summaarselt aga on 2,4-dinitroaniliin asendamata aniliinist 10,29 ühiku võrra madalama aluselisusega. Kui 4- nitroaniliinile lisada 2-asendisse klororühm, langeb aluselisus 2,85 ühikut. Lisades 2-nitroaniliini klororühma asendisse 5, langeb aluselisus 1,79 ühikut. Seega on näha et klororühma aluselisust alandav efekt alaneb sedamööda, kuidas kasvab klororühma kaugus aluselisuse tsentrist.

Ka vaid klororühmi lisades, on võimalik aniliini aluselisust väga tugevalt alandada. Nelja klororühma lisamisel asenditesse 2-, 3-, 5- ja 6 väheneb aluselisus 7,72 ühikut. Kui lisada klororühm ka asendisse 4, langeb aluselisus veel 0,45 ühikut, st kogu aluselisuse langus võrreldes asendamata aniliiniga on 8.17 p*K*_{ip} ühikut.



Joonis 5. *N*-asendamata aniliinidele funktsionaalrühmade lisamisest tulenevad aluselisuse muutused DCE keskkonnas.

3.2.2. Karbonüülühendid

Käesolevas töös uuriti järgmisi karbonüülühendeid: bensamiid (B5) ja selle erinevate asendustega ühendid nagu 4-klorobensamiid (B9), 3-nitrobensamiid (mida ei suudetud usaldusväärselt skaalaga siduda selle tugeva homokonjugatsiooni ja ka üpris viletsate spektraalsete omaduste tõttu) ja bensaniliid (B12). Teised karbonüülühendid olid bensoehape, 4-tertbutüülbensoehape, metüülbensoaat, 4-metoksübensoehape (B23), metüülparabeen (B25) ja

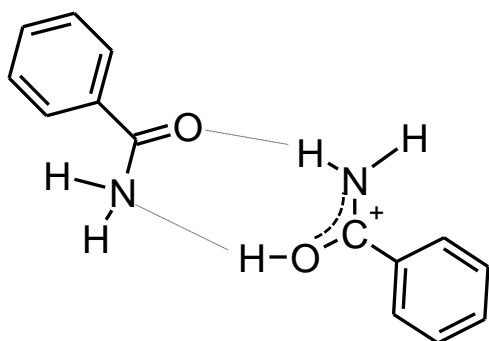
butüülparabeen (B24) ning dimetüülfalaat (B19). Karbonüülühendid on väga nõrgad alused ja enamustes lahustites on võimatu nende aluselisust mõõta, kuid DCE oma peaaegu olematu aluselisusega seda siiski võimaldab. Eksperimentaalsete raskuste tõttu ei ole karbonüülühendite aluselisusi lahuses varem laialdaselt uuritud. Kirjandusest on seevastu leida küllaltki ulatuslikult andmeid karbonüülühendite aluselisuste kohta gaasifaasis [10,19,20] ning on ka mõningaid uurimusi tugevate hapete keskkondades [15]. Samuti on avaldatud mõningate karbonüülühendite pK_a väärtused MeCN keskkonnas [13].

Väga madala aluselisuse tõttu ei olnud käesolevas töös võimalik bensoehappe, 4-tertbutüülbensoehappe ega metüülbensoaadi pK_{ip} väärtust mõõta, sest neid aineid ei õnnestunud kasutatud happelise titrandi korral täielikult protoneerida. Näide sellisest spektrist on Lisas 6. Võib vaid väita, et kõigi kolme aine pK_{ip} väärtused käesoleva töö skaalal on alla -5,3.

Izutsu kogumikust [13] on leida mitmete karbonüülühendite pK_a väärtusi MeCN keskkonnas, kuid on põhjust mõnevõrra kahelda nende andmete usaldusväärsuses. See väide tugineb kahele asjaolule. Esiteks, kõne all olevas kogumikus on välja toodud bensamiidi (B5) ja bensoehappe aluselisused, vastavalt 3,7 ja 0,0. Käesolevas töös koostatud skaala järgi on B5 aga rohkem kui 7 ühiku võrra tugevam alus kui bensamiid. Kuna nii käesoleva töö andmed kui ka andmed kirjandusest [4] viitavad sellele, et DCE ja MeCN diferentseerivad võimed on lähedased, on väga vähe tõenäoline, et benasamiid on MeCN keskkonnas ainult 3,7 ühiku võrra aluselisem kui bensoehape ning väga tõenäoline on, et bensoehappe kui aluse pK_a MeCN keskkonnas on negatiivne. Teiseks, kogumiku [13] andmetes on kõikidel asendatud bensoehapetel ligilähedaselt samad pK_a väärtused omistatud (varieeruvus 0,3 ühikut), mis on samuti väga vähe tõenäoline. Arvestades asjaolu, et MeCN on omajagu tugevamate aluseliste omadustega keskkond kui DCE, mistõttu enamiku karbonüülühendite pK_a väärtusi adekvaatselt mõõta on väga raske, pole selline pK_a väärtuste ulatuse kontraktsioon MeCN keskkonnas ootamatu.

Aminorühmale on omane tugev resonantsdonoorsus ja madal elektronegatiivsus. Nende omaduste tõttu soodustab aminorühm aluselisust oluliselt rohkem kui hüdroksüülrühm, millel on märksa madalam resonantsdonoorsus ja kõrgem elektronegatiivsus. Sellest tulenevalt on bensamiid ja asendatud bensamiidid uuritud karbonüülühenditest kõige aluselisemad. Samas osutus nende ainete uurimine praktikas problemaatiliseks tänu laialivalgunud isosbestilisele punktidele, mis viitas sellele, et uuritud protoneerumistasakaal pole päris „puhas“. Seetõttu ei saa

bensamiididega tehtud mõõtmisi pidada usaldusväärsuselt võrreldavaks näiteks aniliinidega. Lähem analüüs näitas, et selline spektrite ebapuhtus on tingitud kahest asjaolust: (1) bensamiidi neeldumismaksimum ja isosbestiline punkt jäävad suhteliselt madalatele lainepikkustele (250 nm lähedal ja sellest madalamatel lainepikkustel), kus toimub DCE enda ja ka titrantide kiirguse neeldumine ja, veel olulisemalt (2) neutraalse bensamiidi ja tema protoneeritud vormi homokonjugatsioon, mis muudab mõnevõrra bensamiidi neeldumisspektrit. Joonis 6 kujutab bensamiidi homokonjugaatkompleksi võimalikku struktuuri.



Joonis 6. Bensamiidi homokonjugaatkompleksi võimalik struktuur.

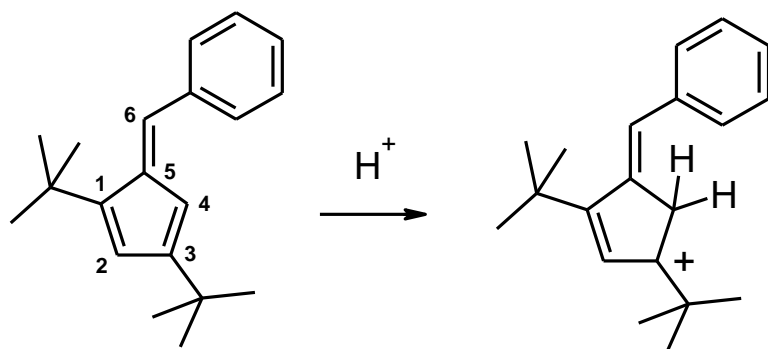
Homokonjugatsioon moonutab bensamiidide näivat aluselisust nende suhteliste aluselisuste mõõtmisel teiste, homokonjugatsioonita aluste vastu. See probleem ilmneb happelise tiitrimise käigus, kui kahe aine segus muutub homokonjugatsiooniga aluse protoneerumise võime. Esialgu, kui happelist titranti on vähe lisatud ning lahuses on happe osakaal madal, tekib olukord, kus juba protoneerunud bensamiid on moodustanud neutraalse bensamiidiga assotsiatsiooni. Sellisel juhul on protoneerumisvõimelist bensamiidi lahuses vähem kui ilma homokonjugatsioonita olema peaks. Seejuures tekib tiitrimise jätkamisel ΔpK_{ip} väärtuse triiv, kus tiitrimise algjärgus näib bensamiid olevat nõrgem alus kui ta tegelikult on. Selle probleemi vastu aitas homokonjugatsiooni arvesse võtmine arvutustes (uuritava aine vormide näivast sisaldusest homokonjugaadi hinanngulise sisalduse mahalahutamine võrrandis 23), mille kasutamisel saadi moonutusteta pK_a väärtused ja hea kokkulangevus ülejäänud tulemustega.

Uuritud estritest oli selgelt kõige aluselisem dimetüülftaal. Selle põhjuseks on sisemolekulaarse vesiniksideme tekke võimalus protoneeritud dimetüülftaaldis – sisuliselt on prooton kelaateeritud kahe karbonüülrühma poolt. Analooget efekti on täheldatud 2-nitrobensoehappe aluselisuse

korral [15]: 2-nitrobensoehape on natuke tugevam alus kui asendamata bensoehape ja märgatavamalt tugevam võrreldes 4-nitrobensoehappega. Seda selgitatakse orto-asendis oleva nitrorühma ja protoneeritud karboksüülrühma vahelise intramolekulaarse vesiniksidemega, mis omakorda stabiliseerib protoneeritud vormi ja seega muudab orto-nitrobensoehappe aluselisemaks. Sama juhtub ka orto-asendis metoksükarboksüülrühmaga, mis põhjendab käesolevas töös uuritud dimetüülftalaadi märkimisväärset aluselisust, $pK_a(B19) = -1,78$.

3.2.3. Fulveenid

Käesolevas töös uuriti 1,3-(tertbutüül)-6-fenüülfulveeni (B1) ning selle kolme fenüülrühmas 4-asendusega derivaati. Asendajateks olid kloro- (B3), tsüano- (B6) ja nitrorühm (B8). Selliste fulveenide puhul on oodata protoneerumist fulveeni 4-asendis asuvale süsinikule [21] (Joonis 7).

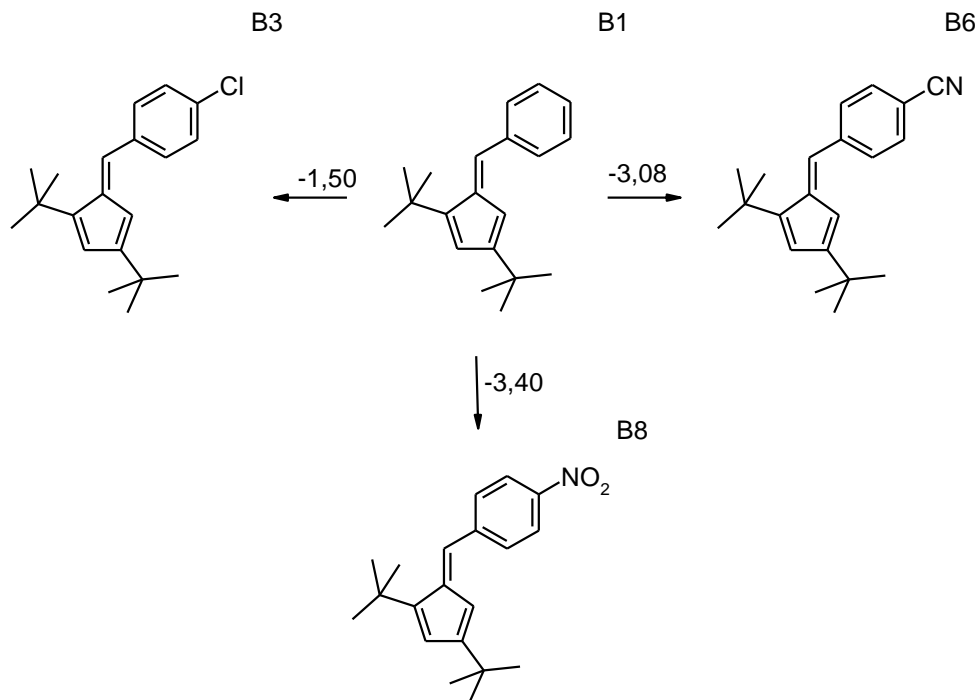


Joonis 7. Fulveeni protoneerumine.

See võimaldab laialdast laengu delokalisatsiooni üle kogu konjugeeritud süsteemi (Lisas 2 on toodud asendamata fulveeni protoneeritud vormi resonantspiirstruktuuride joonis) ja toob kaasa protoneerunud vormi spektris intensiivse neeldumismaksimumi tekke suhteliselt pikal lainepikkustel, näiteks ainel B1 on neeldumismaksimum lainepikkusel 494 nm (Lisa 7). Uuritud fulveenidel esines üle 250 nm lainepikkustel kaks isosbestilist punkti, esimene 285 nm läheduses, teine 360 nm ümbruses (isosbestiliste punktide asukoht muutus mõnevõrra, olenevalt asendusest fenüülrühma küljes). Tänu intensiivsele neeldumismaksimumile pikal lainepikkusel ja teravatele isosbestilistele punktidele võib uuritud fulveene pidada kasutatava mõõtmismetoodika jaoks lihtsasti mõõdetavateks ning tulevaste mitteesikeskkonnas tehtavate happe-aluse

tasakaalude uurimiste jaoks võiksid need fulveenid olla headeks referentsalusteks (alused, mille suhtes on lihtne ja mugav teiste aluste aluselisust mõõta).

Allolevalt jooniselt (Joonis 8) on näha, kuidas uuritud fulveenide aluselisus väheneb fenüülrühma 4-asendisse elektronegatiivsete ja/või elektronakseptoorsete asendusrühmade sisseviimisel: klororühm vähendab aluselisust 1,47 ühiku, tsüanorühm 2,92 ühiku ja nitrorühm 3,33 ühiku võrra. Käesoleva töö raames saab võrrelda fulveenile asendusrühma lisamist näiteks aniliiniga. Asendamata aniliini puhul alandab 4-asendis nitrorühm aluselisust 4,44 ühiku võrra, uuritud fulveenide korral aga vaid 3,33 ühiku võrra. Selle põhjuseks on, et aniliinide puhul mõjutab nitrorühma osalus katiooni stabiilsust oluliselt rohkem kui omajagu mahukama fulveeni korral.



Joonis 8. Uuritud fulveenide struktuuriefektid.

Ülinõrkade aluste aluselisus 1,2-dikloroetaanis

Robert Järviste

Kokkuvõte

Käesoleva töö raames uuriti mitmete aluste aluselisusi, ehk neutraalsete aluste konjugeeritud kationsete hapete happelisusi, 1,2-dikloroetaani (DCE) keskkonnas kasutades mõõtmisteks suhtelist UV-Vis spektrofotomeetrilist meetodit. DCE keskkonda kasutati selle väga madala aluselisuse tõttu, mis võimaldas protoneerida väga nõrkasid aluseid, ja selle lahusti heade diferentseerivate omaduste tõttu. Kuna DCE madala polaarsusega keskkonnana ei võimalda ionide dissotsiatsiooni, mõõdeti aluste ionisatsiooni konstandid ionpaaride korral. Vajadus käesoleva töö järele oli ilmne, sest senimaani oli väga nõrkasid aluseid uuritud vedelfaasis vaid põgusalt ning mitmetes keskkondades tehtud mõõtmiste tulemused tekitasid kahtlusi nende tulemuste usaldusväärsuses, eriti karbonüülühendite aluselisused, mis oli mõõdetud MeCN keskkonnas.

Uuritud aluste seas olid *N*-asendatud ning *N*-asendamata aniliinid eletronakseptoorsete ja elektronegatiivsete asendajatega, erinevad karbonüülühendid ning laialdase laengu delokalisatsiooniga fulveenid. Lisaks mõõdeti mitme teistsugustest ainegruppidest pärit aluste aluselisust, mille pK_{ip} väärtused katsid koostatud aluselisuse skaala hõredaid alasid. Lõpptulemusena loodi kooskõlaline aluselisuse skaala DCE keskkonnas, mille ulatus on 10,4 pK_{ip} ühikut. Skaala koosneb 25 alusest, millede vahel sooritati 42 edukat suhtelise aluselisuse mõõtmist. Skaala arendamisel lähtuti varasemalt MeCN keskkonnas mõõdetud nõrgalt aluselistest *N*-asendamata aniliinidest, mille ümber hakati aluselisuse skaalat looma. Saadud tulemused korreleerusid MeCN andmetega väga hästi, mis kinnitas käesolevas töös koostatud skaala usaldusväärsust.

Karbonüülühendid leiti üldiselt olevat väga nõrkade aluseliste omadustega, kusjuures mitmeid uuritud karbonüülühendeid ei olnud võimalik kasutatud titrandiga täielikult protoneerida. Saadud tulemustest järeldus, et kirjandusest leitavate nõrgalt aluseliste karbonüülühendite pK_a väärtused

ei pruugi olla usaldusväärsed ning nende pK_a väärtuste ulatus on MeCN kui lahusti omaduste tõttu pK_a 0 lähedases piirkonnas kokku tõmbunud.

Väga madalate aluselisuste korral tekkis mõõtmiste läbiviimisega tehnilisi probleeme, sest kasutatud happeline titrant ei olnud teatud aluselisuse piirist alates piisavalt efektiivne uuritud aluste täielikuks protoneerimiseks ning vajab töötamiseks võimalikult kõrget kontsentratsiooni. Sellise kontsentratsiooniga titrandi lahuse saavutamine oli aga raskendatud. Käesoleva töö tulemustest järeldub, et skaala pikendamiseks nõrgemate aluste suunas on vaja leida tugevam hape happeliseks titrandiks.

The basicities of very weak bases in the medium of 1,2-dichloroethane

Robert Järviste

Summary

In the present work the basicities of several weak neutral bases were under investigation in the medium of 1,2-dichloroethane (DCE) using the method of UV-Vis spectrophotometry. DCE was used due to its negligible basic properties, which enabled protonating very weak bases, and because of its good differentiating abilities. As DCE medium with its low polarity does not allow dissociation of ions, the ion pair constants were measured. The necessity of this study was evident, because so far only very limited studies of weak bases have been carried out in solution. Also, the measurement results obtained in some studies raise doubts of their trustworthiness, especially those of basicities of carbonyl compounds measured in MeCN.

The bases investigated included *N*-substituted and *N*-unsubstituted anilines with electron-acceptory and electronegative substitutes, different carbonyl compounds and fulvenes with extensive delocalization of charge in their protonated forms. Besides, some other bases of different substance groups were measured. Eventually, a self-consistent basicity scale in DCE medium was constructed, with the span of 10.4 pK_{ip} units. The scale consists of 25 bases. 42 successful relative basicity measurements were performed. The development of the scale was based on the previous work with anilines in MeCN solution, which were the first reference bases for the relative measurements. The obtained results correlated well with the data in MeCN, which confirmed the trustworthiness of the present work.

Carbonyl compounds were found to have very low basicities, while several investigated carbonyl compounds did not protonate completely with the used acidic titrant. From the results it can be said, that the MeCN pK_a values of carbonyl compounds found in the literature are probably inaccurate.

There were technical difficulties with the measurements of the basicities of very weak bases, because the acidic titrant was not able to completely protonate the weakest neutral bases and it needed the highest possible concentration for working. Solutions with this level of concentration were difficult to prepare. From the results of the present work, it can be concluded, that a stronger acidic titrant must be found for the extension of basicity scale towards weaker bases.

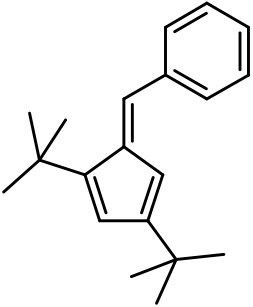
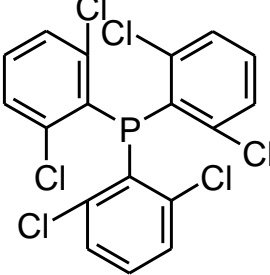
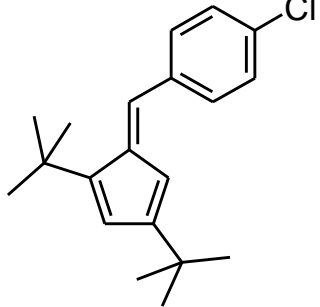
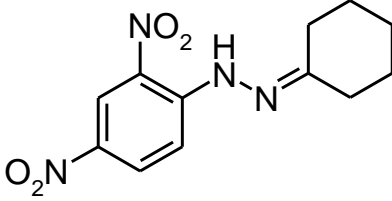
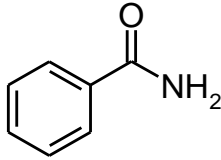
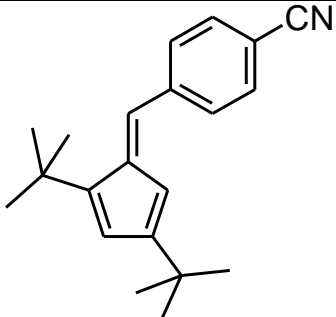
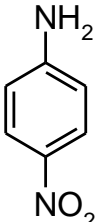
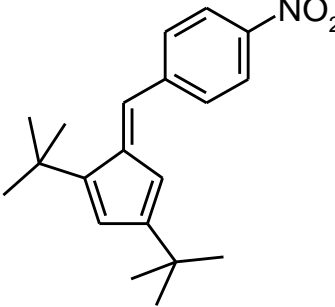
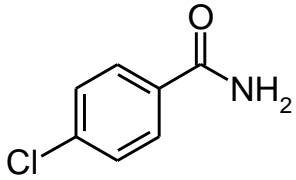
Kasutatud kirjandus

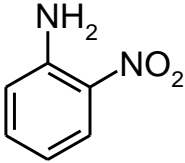
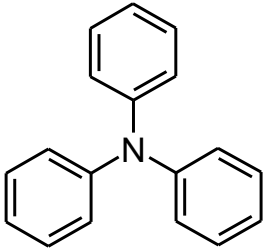
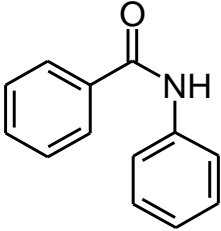
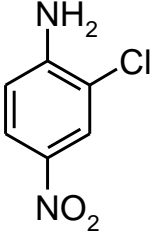
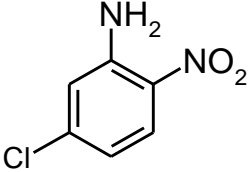
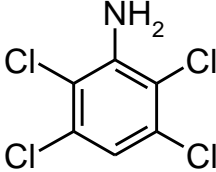
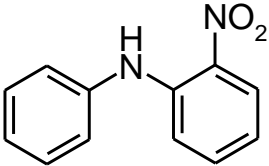
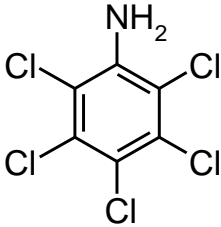
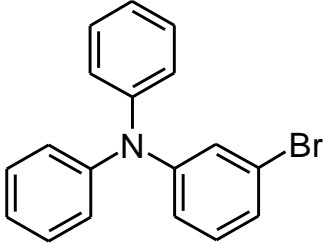
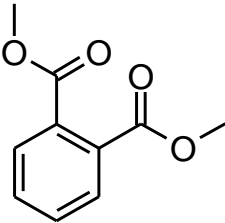
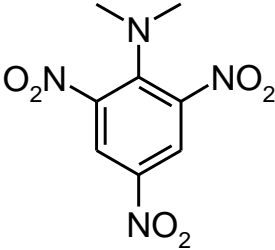
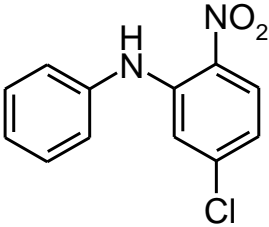
1. Bell, R. P. *Acids and Bases: Their Quantitative Behaviour*, Methuen, 1971.
2. Kosower, E. M. *An introduction to Physical Organic Chemistry*, Wiley: New York, 1968.
3. Cox, B. G. *Acid and Bases: Solvent Effects on Acid-Base Strength*. Oxford University Press, 2013.
4. Chan, L. L.; Smid, J. Contact and Solvent-Separated Ion Pairs of Carbanions. V. The Role of Solvent Structure in Alkali Ion Solvation. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4654-4661.
5. Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011.
6. Kütt, A.; Rodima, T.; Saame, J.; Raamat, E.; Mäemets, V.; Kaljurand, I.; Koppel, I.A.; Garlyauskayte, R.Y.; Yaguupolskii, Y.L.; Yagupolskii, L.M.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Leito, I. Equilibrium acidities of superacids. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 391-395.
7. Leito, I.; Kaljurand, I.; Rodima, T.; Kütt, A.; Pihl, A.; Rõõm, E.-I.; Sooväli, L.; Mäemets, V.; Pihl, V.; Koppel, I. A. Self-Consistent acidity and basicity scales in nonaqueous solvents. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **2005**, 54, 94-115.
8. Abboud, J. L. M.; Notario, R. Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents – Technical report. *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 645-718.
9. Carey F. A.; Giuliano R. M. *Organic Chemistry*, 8th ed; McGraw-Hill: New York, 2011
10. Hunter, E. P. L.; Lias, S. G. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **1998**, 27, 413-656.
11. Haav, K., Saame, J., Kütt, A. and Leito, I. Basicity of Phosphanes and Diphosphanes in Acetonitrile. *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 11, 2167-2172.
12. Perrin, D. D. *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworth and Co., Ltd., London, 1965.
13. Izutsu K. *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*. IUPAC Chemical Data Series No.35, Blackwell, Oxford, 1990.

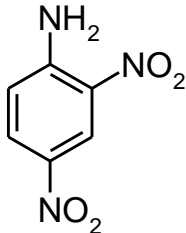
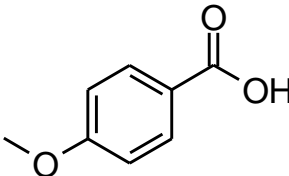
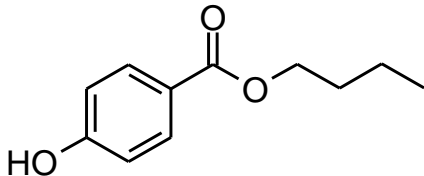
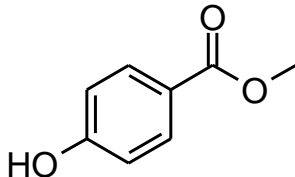
14. Arnett, E. M.; Quirk, R. P.; Burke, J. J. Weak Bases in Strong Acids, III. Heats of Ionization of Amines in Fluorosulfuric and Sulfuric Acids. A New General Basicity Scale. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1260-1266.
15. Stewart R.; Granger M. R. The Basicities of Ortho-Substituted Benzoic Acids. *Can. J. Chem.*, **1961**, 39.
16. Reijenga, J.; van Hoof, A.; van Loon, A.; Teunissen, B. Development of Methods for the Determination of pKa Values. *Analytical Chemistry Insights.*, **2013**, 8, 53–71.
17. Greb, L.; Quack, S.; Schimer, B.; Oña-Burgos, P.; Kaupmees, K.; Lõkov, M.; Leito, I.; Grimme, S.; Paradies, J. Electronic effects of triarylphosphines in the metal-free hydrogen activation: A kinetic and computational study. *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 2788.
18. Kaljurand, I.; Rodima, T.; Pihl, A.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I.; Mishima, M. Acid-base equilibria in nonpolar media. 4. Extension of the self-consistent basicity scale in THF medium. Gas-phase basicities of phosphazenes. *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9988-9993
19. Safi, Z. S.; Omar, S. Proton affinity and molecular basicity of m- and p-substituted benzamides in gas phase and in solution: A theoretical study. *Chemical Physics Letters.*, **2014**, 610-611, 321-330.
20. Soriano, E.; Cerdán, S.; Ballesteros, P. Computational determination of pKa values. A comparison of different theoretical approaches and a novel procedure, *Journal of Molecular Structure: THEORCHEM.*, **2004**, 684, 121-128.
21. Garkusha, I.; Fulara, J.; Nagy, A.; Maier, J. P. Electronic Transitions of Protonated Benzene and Fulvene, and of C₆H₇ Isomers in Neon Matrices. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 14979–14985.

Lisad

Lisa 1. Uuritud aluste struktuurid ja nimetused.

 <p>B1 - 1,3-di(tertbutüül)-6-fenüülfulveen</p>	 <p>B2 - tris(2,6-diklorofenüül)fosfaan</p>	 <p>B3 - 1,3-di(tertbutüül)-6-(4-klorofenüül)fulveen</p>
 <p>B4 - Tsükloheksanoon 2,4-dinitrofenüülhüdrasoon</p>	 <p>B5 - bensamiid</p>	 <p>B6 - 1,3-di(tertbutüül)-6-(4-tsüanofenüül)fulveen</p>
 <p>B7 - 4-nitro-aniliin</p>	 <p>B8 - 1,3-di(tertbutüül)-6-(4-nitrofenüül)fulveen</p>	 <p>B9 - 4-klorobensamiid</p>

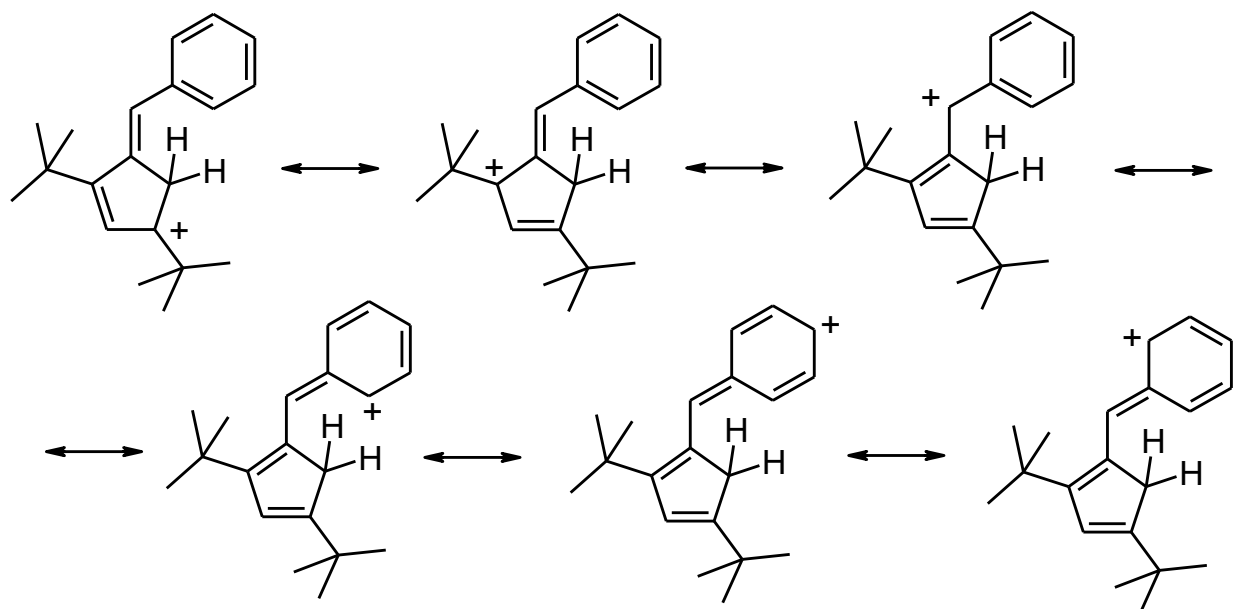
 <p>B10 - 2-nitroaniliin</p>	 <p>B11 - trifenüülamiin</p>	 <p>B12 - bensaniliid</p>
 <p>B13 - 2-kloro-4-nitroaniliin</p>	 <p>B14 - 5-kloro-2-nitroaniliin</p>	 <p>B15 - 2,3,5,6-tetrakloroaniliin</p>
 <p>B16 - N-fenüül-2-nitroaniliin</p>	 <p>B17 - 2,3,4,5,6-pentakloroaniliin</p>	 <p>B18 - N-(3-Br-fenüül)difenüülamiin</p>
 <p>B19 - dimetüülftaal</p>	 <p>B20 - N,N-dimetüül-2,4,6-trinitroaniliin</p>	 <p>B21 - N-fenüül-5-kloro-2-nitroaniliin</p>

 <p>B22 - 2,4-dinitroaniliin</p>	 <p>B23 - 4-metokübensoehape</p>	 <p>B24 – butüülparabeen</p>
 <p>B25 - metüülparabeen</p>		

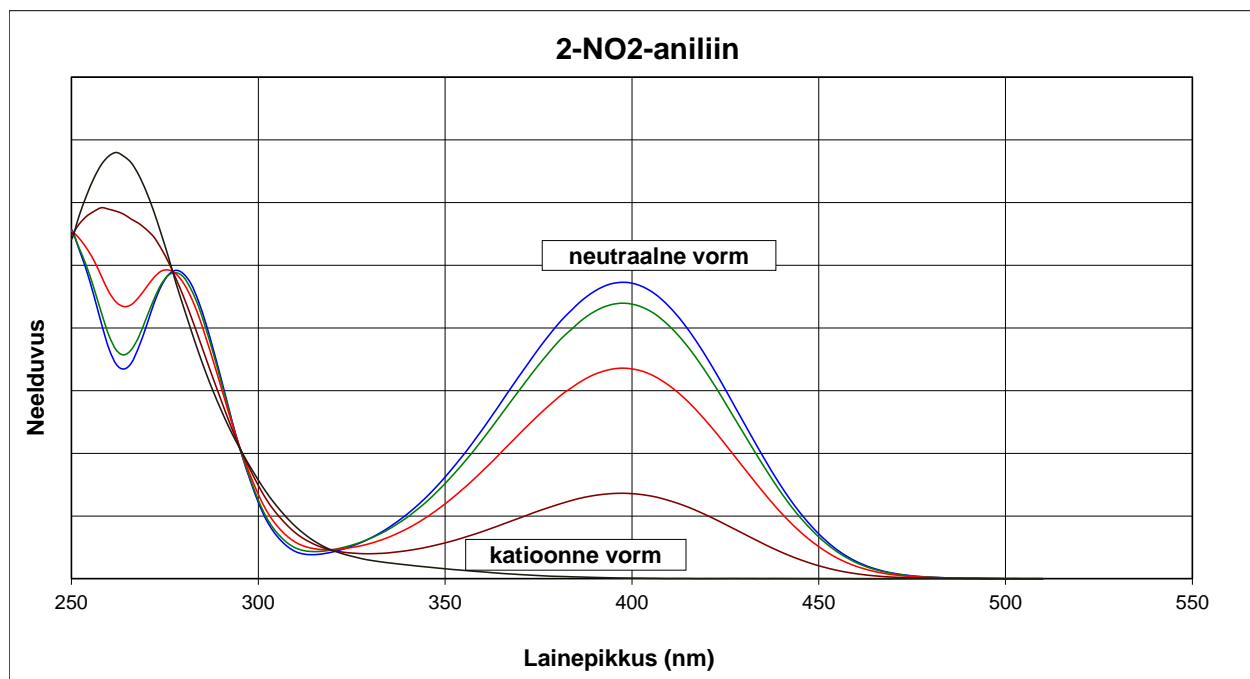
Lisa 2. Loetelu töös uuritud alustest, mida ei olnud liiga madala aluselisuse tõttu võimalik skaalasse siduda.

Tert-butüülbensoehape, bensoehape, iso-propüülbensoehape, metüülbensoaat, butüülbensoaat, 2,4,6-trinitroaniliin, N,N-difenüüluurea, antrakinoon.

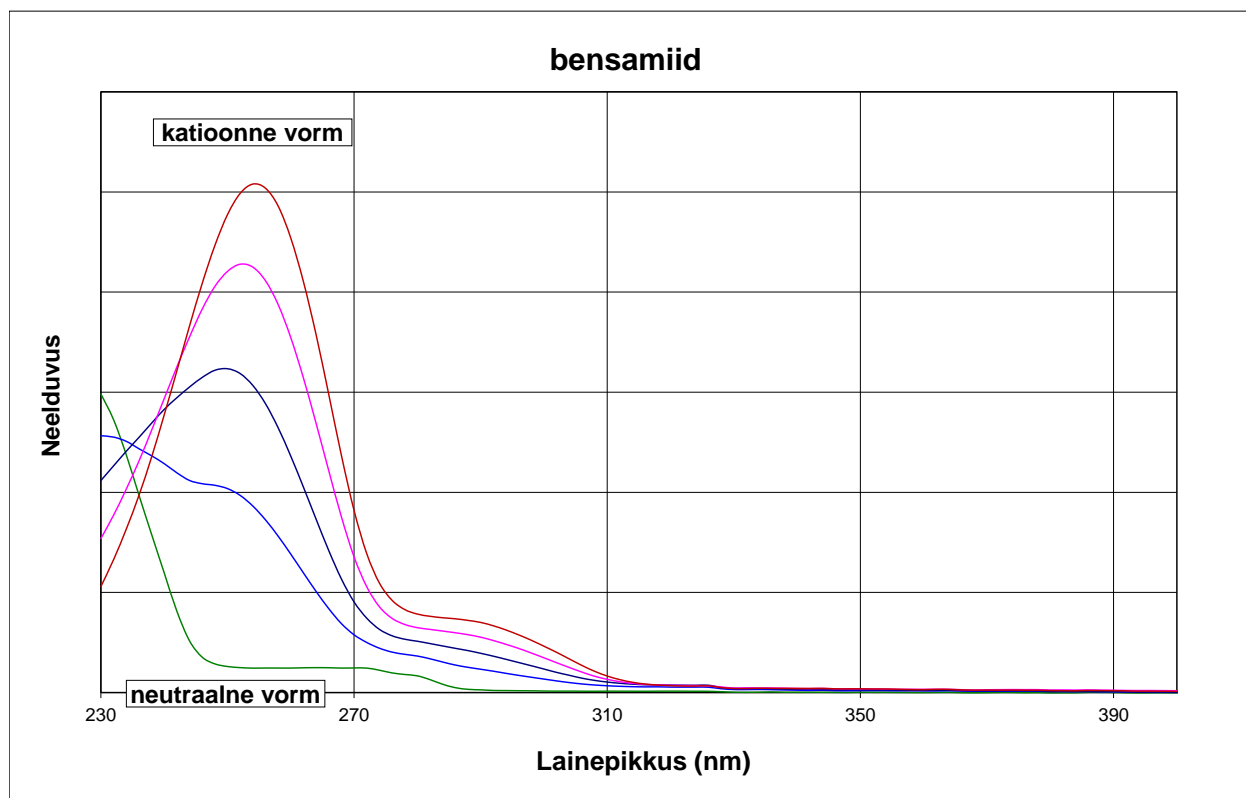
Lisa 3. 1,3-di(tertbutüül)-6-fenüülfulveeni protoneerunud vormi resonantspiirstruktuurid.



Lisa 4. Näide *N*-asendamata aniliini spektrist.

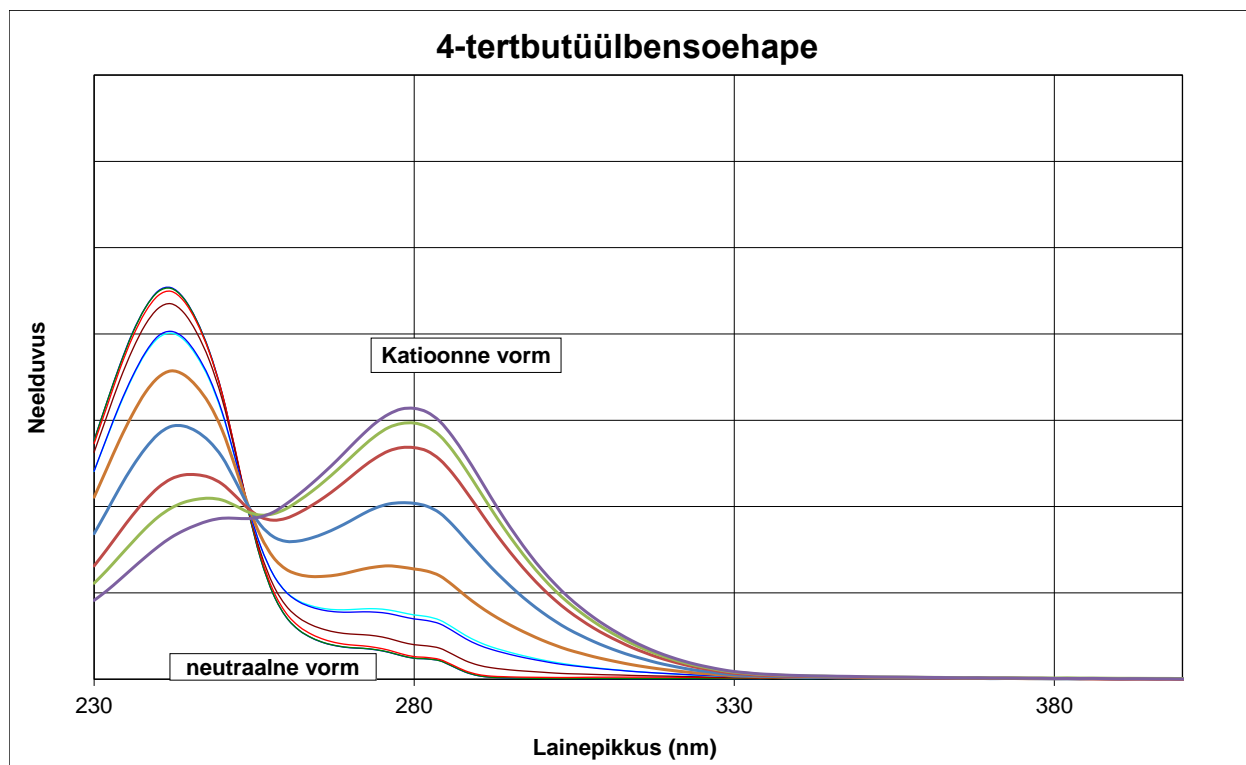


Lisa 5. Bensamiidi neeldumisspekter.



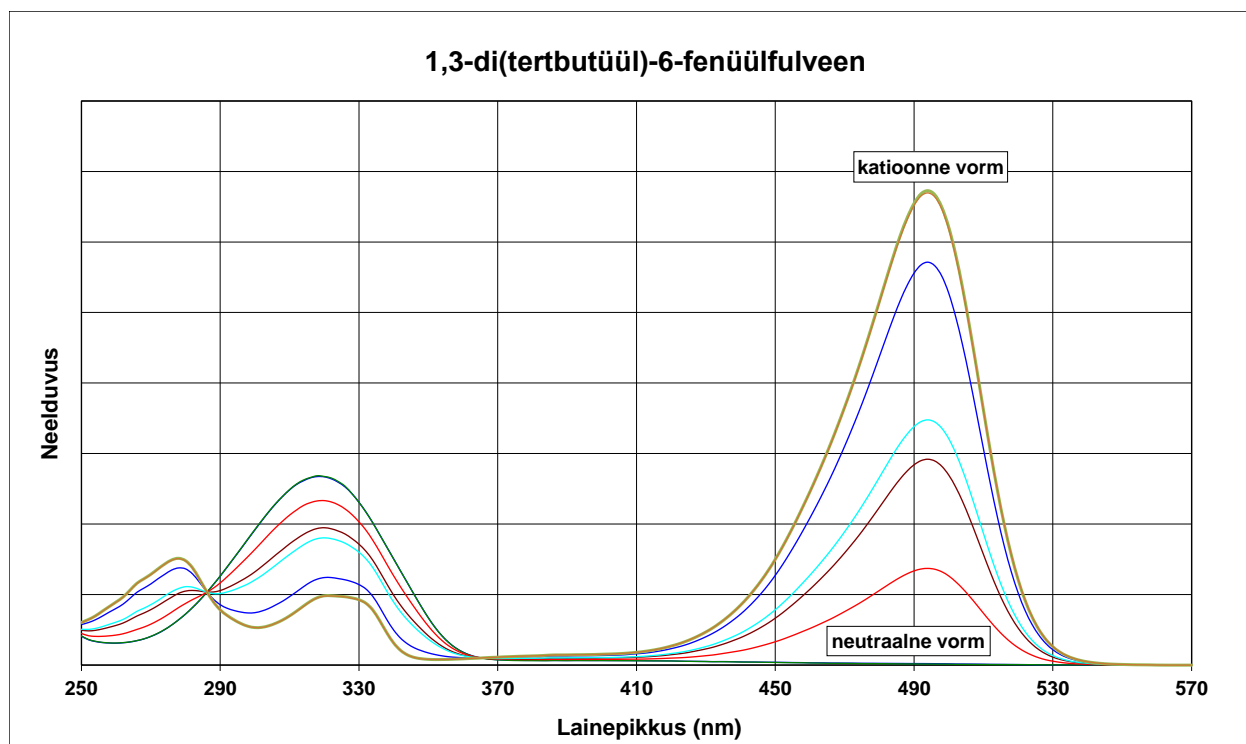
Uuritud bensamiididele omaselt puudub terav isosbestiline punkt.

Lisa 6. Näide ülinõrgast alusest, mis kasutatud happelise titrandiga täielikult ei protoneerunud.



Mittetäielikku protoneerumist kajastab asjaolu, et madalamal lainepikkusel olev neeldumismaksimum, mis on intensiivseim neutraalse vormi korral, ei kao happelisel tiitrimisel täielikult.

Lisa 7. 1,3-di(tertbutüül)-6-fenüülfulveeni spekter.



Litsents

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Robert Järviste,

(sünnikuupäev: 05.07.1993)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Ülinõrkade aluste aluselisus 1,2-dikloroetaanis“,

mille juhendajad on Ivo Leito ja Karl Kaupmees,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **05.06.2018** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2015**